JUSTUS LIEBIGS ANNALEN DER CHEMIE.

HERAUSGEGEBEN VON

O. WALLACH, R. WILLSTÄTTER,
H. WIELAND UND A. WINDAUS

BAND **464.**

MIT 23 FIGUREN IM TEXT.

1 9 2 8

VERLAG CHEMIE, G. m. b. H., BERLIN
Printed in Germany

Digitized by Google

Alle Rechte, insbesondere das
der Übersetzung, vorbehalten.

Copyright by Verlag Chemie,
G. m. b. H., Berlin 1928.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig

Digitized by Google

Inhalt des 464. Bandes.

Seite

W. Schlenk und Ernst Bergmann, Forschungen auf dem Gebiete der alkaliorganischen Verbindungen. (Fortsetzung.)
V. Versuche mit Triphenylmethyl- und Diphenylmethylnatrium 1
VI. Über Alkali-Additionsprodukte aus Diarylketonen . . 22
VII. Einige Spaltungsreaktionen mittels Alkalimetallen . . 35

Th. Lieser, Die Konstitution des Cellulose-xanthogenates. Mit 1 Figur im Text 43

Hans v. Euler und Karl Myrbäck, Der Anteil der Hexosemonophosphate am enzymatischen Zuckerabbau. Mit 3 Figuren im Text 56

F. Gottwalt Fischer, Die Konstitution des Phytols. (Experimentell mitbearbeitet von Kurt Löwenberg) 69

Richard Kuhn und Otto Albrecht, Über einen optisch aktiven Küpenfarbstoff ohne asymmetrisches Kohlenstoffatom; d- und l-1, 1′-Dianthrachinonyl-2, 2′-dicarbonsäure. Zur Stereochemie aromatischer Verbindungen. VI. 91

Heinrich Wieland und Wilhelm Franke, Über den Mechanismus der Oxydationsvorgänge. XIV. Die Aktivierung des Sauerstoffs durch Eisen. Mit 18 Figuren im Text 101

Karl Josephson, Einfluß von Substituenten im Benzolkern auf die Reaktionsweise der Silbersalze von Ortho-oxycarbonsäuren mit Acetobromglucose 227

Hans Lindemann und Werner Schultheis, Über den Abbau o-substituierter aromatischer Säureazide 237

A. Butenandt, Über das Rotenon, den physiologisch wirksamen Bestandteil der Derris elliptica 253

Karl Kindler, Ortho-Effekt und Reaktionsfähigkeit. I. Über Größe und Ursachen des Ortho-Effektes bei der Hydrolyse aromatischer Ester 278

K. v. Auwers und W. Mauss, Über den Mechanismus der Friesschen Verschiebung 293

Digitized by Google

Alphabetisches Autorenregister.

Albrecht, O., siehe R. Kuhn.
Auwers, K. v., und W. Mauss. 293.
Butenandt, A. 253.
Euler, H. v., und K. Myrbäck 56.
Fischer, F. G. 69.
Franke, W., siehe H. Wieland.
Josephson, K. 227.
Kindler, K. 278.
Kuhn, R., und O. Albrecht 91.
Lieser, Th. 43.
Lindemann, H., und W. Schultheis 237.
Mauss, W., siehe K. v. Auwers.
Myrbäck, K, siehe H. v. Euler.
Schlenk, W., und E. Bergmann 1.
Schultheis, W., siehe H. Lindemann.
Wieland, H., und W. Franke 101.

Digitized by Google

JUSTUS LIEBIGS
ANNALEN DER CHEMIE

464. Band

Forschungen auf dem Gebiete der alkaliorganischen Verbindungen;

von *W. Schlenk* und *Ernst Bergmann*.

(Fortsetzung.)

V. Versuche mit Triphenylmethyl- und Diphenylmethylnatrium.

A. Triphenylmethylnatrium und Stickoxydul (Triphenylmethyldiazotat).

(Mitbearbeitet von Celina Bresiewicz).

Während Stickoxydul unter keinen Arbeitsbedingungen mit magnesiumorganischen Verbindungen zur Umsetzung zu bringen ist[1]), tritt es mit Triphenylmethylnatriumlösung sogleich in Reaktion, indem sich ein voluminöser, dunkelroter Niederschlag bildet. Dieses Reaktionsprodukt besitzt die Zusammensetzung $(C_6H_5)_3CN_2ONa$ und dürfte nach Formel und chemischem Verhalten als Natrium-triphenylmethyl-diazotat (I) anzusprechen sein. Für das chemische Verhalten ist nämlich sehr charakteristisch, daß die Verbindung in Berührung mit Alkohol augenblicklich den Stickstoff elementar abgibt und dabei glatt Triphenylcarbinol liefert, ein Vorgang, der wohl nur nach folgendem Reaktionsschema erklärt werden kann:

I $(C_6H_5)_3C{-}N{=}N{-}ONa \xrightarrow{\text{Alkohol}} (C_6H_5)_3COH + N_2 + C_2H_5ONa.$

In bezug auf diesen Zerfall steht die Verbindung in Parallele zu den von Thiele und seinen Mitarbeitern[2])

[1]) Zerner, M. 34, 1609 (1913).

[2]) Thiele u. Meyer, B. 29, 961 (1896); vgl. B. 41, 2810 (1908) und A. 376, 252 (1910).

Digitized by Google

durch Reduktion von Alkylnitramiden gewonnenen aliphatischen Diazotaten:

$$R.N.NOONa \longrightarrow R.N{=}N.ONa.$$

Die unserer Verbindung analoge Spaltung tritt bei diesen aliphatischen Diazotaten allerdings nur bei Einwirkung von wäßrigen Säuren ein. Ein solcher gradueller Unterschied in der Stabilität kann indessen nicht überraschen, da das Vorhandensein des Triphenylmethylrestes bekanntlich nicht selten die Stabilität einer Verbindung vermindert. Erinnert sei in diesem Sinne z. B. an die Unbeständigkeit von Triphenylnitrosomethan und Triphenylmethyljodid.

Bezüglich der sterischen Konfiguration des Triphenylmethyldiazotats läßt sich vermuten, daß es sich hier wie bei Thieles Diazotaten um die anti-Konfiguration handelt. Denn die von Hantzsch und Lehmann[1]) aus Nitrosoalkylurethanen und konz. Kalilauge erhaltenen Verbindungen von der Zusammensetzung aliphatischer Diazotate werden von Wasser explosionsartig in Diazoparaffine und Kaliumhydroxyd zerlegt und dürften eher als syn-Verbindungen zu gelten haben.

Formal läßt sich die Reaktion von Triphenylmethylnatrium mit Stickoxydul zu der von Dimroth[2]) studierten Einwirkung von Organomagnesiumverbindungen auf Alkylazide in Parallele stellen:

$$R{-}N{=}N{\equiv}N + CH_3MgJ \longrightarrow \begin{matrix} R \\ \diagdown \\ JMg \end{matrix}\!\!>N{-}N{=}N{-}CH_3,$$

$$O{=}N{\equiv}N + (C_6H_5)_3CNa \longrightarrow NaO{-}N{=}N{-}C(C_6H_5)_3.$$

Experimentelles.

Das verwendete Stickoxydul wurde durch Erhitzen von Ammonnitrat dargestellt und zur Reinigung durch eine gesättigte wäßrige Lösung von Ferrosulfat, sodann über Natronkalk, Chlorcalcium und Phosphorpentoxyd geleitet.

---

[1]) B. **35**, 897 (1902).
[2]) B. **36**, 909 (1903); **38**, 670 (1905); **39**, 3905 (1906).

Digitized by Google

Beim Einleiten von Stickoxydul in ätherische Triphenylmethylnatriumlösung wurde die Flüssigkeit zunächst dunkelrot und alsbald schied sich das rote, voluminöse Natrium-triphenylmethyl-diazotat ab, das sich durch Umkrystallisieren nicht weiter reinigen ließ und daher nur in der üblichen Weise isoliert wurde.

0,4255 g Subst.: 35,0 ccm N_2 (20°, 752 mm).

$C_{19}H_{15}ON_2Na$ Ber. N 9,0 Gef. N 9,5.

Da die Substanz kohlendioxydempfindlich ist, mußte bei der Stickstoffbestimmung folgendermaßen verfahren werden: Die Einwage wurde unter Stickstoff in ein Glasröhrchen gebracht, das an beiden Enden mit gut passenden Stopfen aus stickstofffreiem Ceresin verschlossen werden konnte. So wurde sie in das Verbrennungsrohr eingeführt und konnte dann, nachdem die Ceresinstopfen beim Erwärmen geschmolzen waren, in normaler Weise verbrannt werden. Natürlich mußte die Stickstoffkapazität des Röhrchens durch einen blinden Versuch ermittelt und in Rechnung gesetzt werden.

Man muß übrigens darauf achten, das rote Diazotat alsbald zu isolieren, denn bei lange fortgesetzter Einwirkung von Stickoxydul ging die Farbe von Lösung und Niederschlag in Gelb über. Die Untersuchung dieses sekundären Produktes ergab, daß es sich hier um kein einheitliches Individuum mehr handelte.

Die Zersetzung des Diazotats zu Triphenylcarbinol erfolgte beim Übergießen mit Alkohol unter heftiger Gasentwicklung. Auffällig ist, daß bei Verwendung von Wasser als hydrolysierendem Agens zwar auch Stickstoff entstand, aber an Stelle des Triphenylcarbinols nur undefinierte, gelbe Schmieren erhalten wurden.

B. Triphenylmethylnatrium und Stickoxyd.

(Bearbeitet von Celina Bresiewicz und Hans Ender.)

Organomagnesiumverbindungen liefern mit Stickoxyd Magnesiumhalogenidsalze organischer Nitrosohydroxylamine[1]):

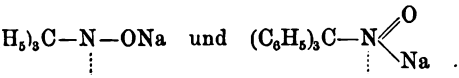
$$RMgHlg + 2NO = R.N\begin{matrix}NO\\ \diagdown\\ \diagup\\ OMgHlg\end{matrix}.$$

[1]) Sand u. Singer, A. 329, 190 (1903).

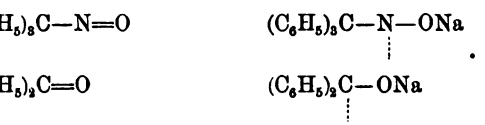
Digitized by Google

Die Einwirkung von Stickoxyd auf Triphenylmethylnatrium steht teilweise damit in Übereinstimmung, weicht aber andererseits doch auch recht wesentlich davon ab.

Der erste wesentliche Unterschied ist der, daß beim Triphenylmethylnatrium bereits die Einwirkung *eines* Stickoxydmoleküls zu einem charakterisierten chemischen Individuum führt. Leitet man nämlich reines Stickoxydgas in die gelbbraune, ätherische Lösung von Triphenylmethylnatrium, so vertieft sich die Farbe rasch zu einem blaustichigen Rot, und es tritt Abscheidung einer feinpulverigen Substanz von derselben Farbe ein. Diese Ausscheidung, aus je einem Mol. Stickoxyd und Triphenylmethyl entstanden, hat auf Grund ihrer Luftempfindlicheit und ihrer Additionsfähigkeit gegenüber Stickoxyd den Charakter eines freien Radikals, für welches nur die beiden Formeln



in Frage kommen. Erstere, als die Formel eines Triphenylmethylnatryl-stickstoffs, dürfte auf Grund des sogleich zu besprechenden weiteren Verlaufs der Stickoxydeinwirkung praktisch allein in Frage kommen. Sie steht zur Formel des Nitrosotriphenylmethans im gleichen Verhältnis wie die Formel der Mono-natriumverbindung des Benzophenons zur Formel des Benzophenons:

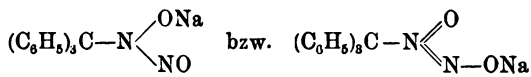


Als wir die Einwirkung von Stickoxyd auf Triphenylmethylnatrium über die Bildung des Triphenylmethyl-natryl-stickstoffs hinaus weitergehen ließen, konnten wir — je nach den Versuchsbedingungen — zwei durchaus verschiedene Reaktionsverläufe beobachten.

a) Unter normalen Umständen verschwand die blaurote Farbe von Lösung und Niederschlag bei weiterem Einleiten von Stickoxyd wieder und machte einer ganz hellgelben Platz. Der gebildete hellgelbe Niederschlag ließ

Digitized by Google

sich gut aus Alkohol umkrystallisieren und besaß die Zusammensetzung des erwarteten Triphenylmethyl-nitroso-hydroxylamin-natriums:



(„Verbindung A").

b) Den Reaktionsverlauf a) beobachteten wir stets, wenn eine vom Natriumamalgam (das zur Darstellung von Triphenylmethylnatrium diente) abfiltrierte Lösung der natriumorganischen Verbindung zur Umsetzung mit Stickoxyd verwendet wurde. Wurde dagegen die Einwirkung von Stickoxyd auf die Triphenylmethylnatriumlösung in Gegenwart von ein wenig Natriumamalgam durchgeführt, so änderten sich Reaktionsbild und Reaktionsergebnis. Zwar entstand zunächst in gleicher Weise Triphenylmethylnatryl-stickstoff; indessen färbte sich bei weiterer Einwirkung des Gases die Flüssigkeit intensiv blaugrün; und erst dann trat die Abscheidung hellgelber Flocken (in beträchtlicher Menge) ein. („Verbindung B".) Auch dieses Produkt ließ sich gut aus Alkohol umkrystallisieren. In der Zusammensetzung entsprach es genau wie Verbindung A einem Triphenylmethylnitroso-hydroxyl-natrium.

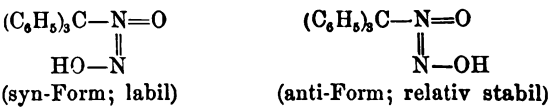
Verbindung A und B waren aber keineswegs identisch. Der Unterschied zeigte sich am deutlichsten im Verhalten der wäßrigen Lösungen gegen verdünnte Säuren. Die Lösung von A schied nämlich beim Ansäuern unter Entwicklung von Stickoxydul sofort reines Triphenylcarbinol ab, während die Lösung von B die stickstoffhaltige, dem Natriumsalz zugrunde liegende saure Verbindung $(C_6H_5)_3C.N_2O_2H$ fast ganz unzersetzt ausfällen ließ (nachträglicher Zusatz von Natronlauge brachte die gebildete Ausscheidung fast völlig wieder in Lösung!); erst Erwärmen in der sauren Flüssigkeit oder längeres Stehen bei gewöhnlicher Temperatur führte auch bei der Verbindung B eine Spaltung in Triphenylcarbinol und Stickoxydul herbei. Analog war für beide Salze folgendes Verhalten charakteristisch: beim Schütteln in der ätherischen Lösung bzw. Suspension

Digitized by Google

mit Natriumamalgam trat Spaltung ein unter Bildung von Triphenylmethylnatrium und Natriumhyponitrit:

$$(C_2H_5)_3C.N_2O_2Na + 2Na \longrightarrow (C_2H_5)_6CNa + N_2O_2Na_2.$$

Unter Berücksichtigung der weitgehenden Ähnlichkeit von A und B und des Unterschiedes in der Stabilität der zugrunde liegenden freien Säuren liegt die Annahme einer *cis-trans*-Isomerie sehr nahe. Eine solche setzt allerdings voraus, daß beide Verbindungen nicht Salze von einem Nitroso-hydroxylamin-derivat, sondern von einer Iso-nitroso-hydroxylaminverbindung sind. Bei letzterer hat man von vornherein die beiden Konfigurationen



(syn-Form; labil) (anti-Form; relativ stabil)

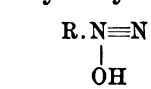
zu erwarten. Sichergestellt erscheint die Annahme, daß die Salze A und B sich von diesen beiden Formen ableiten, allerdings nur dann, wenn der Nachweis geführt ist, daß das eigentliche Triphenylmethyl-nitroso-hydroxylamin weder dem Salz A, noch dem Salz B zugrunde liegt, obwohl es an sich unwahrscheinlich ist, daß eine Verbindung $(C_6H_5)_3C—N—(OH).NO$ ohne Umlagerung überhaupt zur Salzbildung befähigt ist. Wir halten es für außer Zweifel stehend, daß dieses wahre Triphenylmethyl-nitroso-hydroxylamin diejenige Verbindung ist, die beim Einleiten von Stickoxyd in Triphenylmethylnatriumlösung unter den sub b) genannten Umständen die vorübergehende intensiv blaugrüne Färbung der Lösung erzeugt. Eine direkte Bestätigung dieser Ansicht ergab sich, als wir Versuche anstellten, durch Nitrosieren von Triphenylmethyl-hydroxylamin zum Nitroso-hydroxylamin-derivat zu kommen. Mothwurf[1]), der erste Darsteller von Triphenylmethylhydroxylamin, gibt bezüglich dieser Nitrosierung nur an, daß die genannte Verbindung mit Amylnitrit eine Nitrosoverbindung liefert. Unsere diesbezüglichen Versuche er-

[1]) B. 37, 3150 (1904).

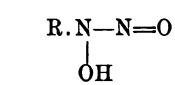
Digitized by Google

gaben folgendes Bild: Versetzt man die ätherische Lösung von Triphenylmethyl-hydroxylamin mit Amylnitrit und schüttelt dann mit verdünnter Salzsäure durch, so scheidet sich zuerst das Chlorhydrat der Hydroxylaminverbindung aus. Letzteres reagiert aber schnell mit dem Amylnitrit und geht dabei mit blauer Farbe wieder in den Äther. Da die Lösung sich als wenig beständig erwies — sie entfärbte sich recht bald unter Stickoxydentwicklung —, haben wir sie rasch mit verdünnter Natronlauge durchgeschüttelt. Letztere färbte sich dabei gelb und enthielt nunmehr die Verbindung B. Es steht somit fest, daß das eigentliche Triphenylmethyl-nitroso-hydroxylamin von Natronlauge isomerisiert wird.

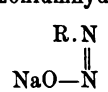
Es ist nicht uninteressant, daß somit die Isomeriebeziehungen bei den von uns untersuchten Verbindungen weitgehend analog sind zu den Beziehungen, die zwischen Diazoniumhydroxyden, syn- und anti-Diazotaten bestehen:



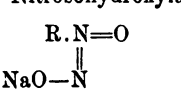
Diazoniumhydroxyd



Nitrosohydroxylamin

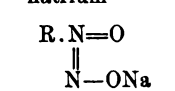


syn-Diazotat



syn-Iso-nitroso-hydroxylamin-natrium

anti-Diazotat



anti-Iso-nitroso-hydroxylamin-natrium.

Experimentelles.

Das beim Einleiten von reinem Stickoxyd (Gewinnung vgl. Bd. 463, S. 23) in ätherische Triphenylmethylnatriumlösung erhaltene dunkelblaurote Primärprodukt wurde unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß isoliert. Es war von vornherein unwahrscheinlich, daß es gelingen würde, es analysenrein zu fassen; denn seine außerordentliche Reaktionsfähigkeit gegenüber Stickoxyd bewirkte, daß es stets schon

Digitized by Google

mit mehr oder weniger von dem gleichfalls ätherunlöslichen Iso-nitroso-triphenylmethyl-hydroxylamin-natrium vermengt war. Nachdem durch kurzes Stehen an der Luft die rote Verbindung zersetzt worden war, konnte in der Tat unserem Produkt durch Auskochen mit Alkohol die genannte iso-Verbindung entzogen werden. Dementsprechend lag der gefundene Stickstoffwert zwischen den für die beiden fraglichen Verbindungen berechneten Werten.

0,2403 g Subst.: 13,3 ccm N_2 (17°, 758 mm).

Ber.	Triphenylmethylnatrium + 1 NO : N	4,7
Ber.	„ + 2 NO : „	8,6
Gef.	„ + 2 NO : „	6,5.

Doch ist durch das Verhalten der roten Verbindung ihre Natur wohl hinreichend sichergestellt.

Iso-nitroso-triphenylmethyl-hydroxylamin-natrium A.

Die Darstellung dieser Verbindung erfolgt so, daß in eine filtrierte ätherische Lösung von Triphenylmethylnatrium, welche in 750 ccm ungefähr 8 g Triphenylmethylnatrium enthielt, so lange Stickoxyd eingeleitet wurde, bis die Lösung ganz hellgelb geworden war. Dann wurde zur Entfernung überschüssigen Stickoxyds eine Zeitlang trockner Stickstoff durch die Flüssigkeit geleitet und nach dem Abdekantieren der ätherischen Flüssigkeit der Niederschlag mit Äther gewaschen. Schließlich wurde er — natürlich in unserer Stickstoffapparatur — abfiltriert und getrocknet. Das so erhaltene Rohprodukt löste sich leicht in Wasser; doch trübte sich die Lösung infolge der Einwirkung von Luftkohlensäure rasch unter Abscheidung von Triphenylcarbinol. Die Verbindung läßt sich aus Alkohol umkrystallisieren und wird so in schönen, etwas gelbstichigen Nadeln gewonnen, die 1 Mol. Krystallalkohol enthalten (Ber. C_2H_5OH 12,37 Proc. Gef. C_2H_5OH 12,17 Proc.). Letzterer ging im Vakuum allmählich weg, wobei die Krystalle ihren ursprünglichen Glanz verloren. Sie schmolzen unter Schwarzfärbung und Zersetzung unscharf zwischen 240 und 250°.

0,1772 g Subst.: 13,4 ccm N_2 (19°, 741 mm).

$C_{19}H_{15}O_2N_2Na$ Ber. N 8,6 Gef. N 8,6.

Digitized by Google

Ganz ebenso läßt sich die Verbindung merkwürdigerweise auch aus Benzol umkrystallisieren; sie enthält dann 1 Mol. Krystallbenzol. Die wäßrige oder alkoholische Lösung der Verbindung gibt mit Schwermetallsalzen charakteristische Niederschläge. Das Silbersalz ist eine gelblichweiße, sich allmählich (auch im Dunkeln) schwarz färbende Verbindung. Das Mercurisalz ist rotbraun, das Cuprisalz blaßviolett, das Ferrisalz eigelb und wird auf Zusatz von Natriumacetatlösung olivgrün. Das Bleisalz fällt als weißer voluminöser Niederschlag aus. Es wurde isoliert, getrocknet und analysiert.

0,0950, 0,1565 g Subst.: 0,0358, 0,0585 g $PbSO_4$.

$(C_{19}H_{15}N_2O_2)_2Pb$ Ber. Pb 25,5 Gef. Pb 25,7, 25,5.

Zersetzungsversuche mit Säuren. Nachdem zunächst qualitativ festgestellt worden war, daß bei der Einwirkung von Säuren auf die in Rede stehende Verbindung sich in glatter Reaktion Triphenylcarbinol bildet, wurde die Zersetzung in einem geschlossenen Apparat, wie ihn Fig. 1 zeigt, im Kohlendioxydstrom vorgenommen. In das Gefäß A wurde die gewogene Substanz — wir verwendeten die Krystallbenzol-Verbindung — eingebracht, hierauf der Stopfen B mit dem Gaszuleitungsrohr aufgesetzt, die Luft durch Kohlendioxyd verdrängt und bei D das Azotometer (Kalilauge) angesetzt. Sodann wurde — unter dauerndem Durchleiten von Kohlendioxyd — durch den Hahntrichter C luftfreie verdünnte Schwefelsäure in das Gefäß eingefüllt. Alsbald begann sich im Azotometer ein Gas anzusammeln. Nachdem die Gasentwicklung (etwa nach einer Viertelstunde) nachgelassen hatte, wurde das Reaktionsgefäß zur Beendigung der Reaktion in

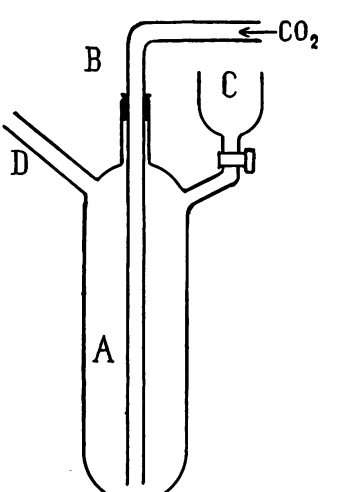


Fig. 1.

Digitized by Google

siedendes Wasser eingestellt. Das Gas wurde durch die Entflammung eines glimmenden Spans als Stickoxydul erkannt.

0,2418 g Subst.: 13,6 ccm N_2O (24°, 741 mm).

$C_{19}H_{15}N_2O_2Na + C_6H_6$ Ber. N 6,9 Gef. N 6,3.

Da beim Zusatz von Säure die Gasentwicklung nicht sofort einsetzte, prüften wir, ob nicht intermediär ein „Hydrat des Stickoxyduls", nämlich Nitramid oder untersalpetrige Säure auftritt; dies war aber nicht der Fall.

Iso-nitroso-triphenylmethyl-hydroxylamin-natrium B.

Die Bedingungen, unter denen die isomere Verbindung gewonnen wird, sind bereits im theoretischen Teil angegeben. Die Ausbeute an ihr ist stets erheblich größer als die an dem Isomeren. Auch der neue Körper krystallisierte aus Alkohol mit 1 Mol. Krystallflüssigkeit.

0,5407 g Subst. verloren im Verlauf von 48 Stunden über Chlorcalcium 0,0656 g an Gewicht.

$C_{19}H_{15}N_2O_2Na + C_2H_5OH$ Ber. C_2H_5OH 12,37
Gef. „ 12,10.

Zu den nachstehend wiedergegebenen Analysen wurde die krystallalkoholhaltige Verbindung verwendet.

0,4055 g Subst.: 0,0756 g Na_2SO_4. — 0,1307 g Subst.: 7,9 ccm N_2 (10°, 748 mm).

0,1351 g Subst. gaben, in der oben beschriebenen Apparatur mit Säure versetzt, 7,5 ccm N_2O (13°, 749 mm).

$C_{19}H_{15}N_2O_2Na + C_2H_5OH$ Ber. Na 6,2 N 7,5 N_2O 11,8
Gef. „ 6,0 „ 7,2 „ 10,3.

Verbindung B unterscheidet sich in der Fähigkeit zur Salzbildung mit Schwermetallen nicht von Verbindung A. Da die Salze beider Körper völlig gleich aussehen, halten wir es nicht für ausgeschlossen, daß sie identisch sind, indem bei der Schwermetallsalzbildung das eine Isomere sich in das andere umlagert.

C. Synthese von Hexaphenylaceton.

(Bearbeitet von Celina Bresiewicz und Ernst Rubens.)

In der Reihe der hochphenylierten Acetone fehlte, nachdem Vorländer und Rack[1]) das symmetrische Tetra-

[1]) B. 56, 1125 (1923).

Digitized by Google

phenylaceton, Wieland, Hintermaier und Dennstedt[1]) das Pentaphenylaceton synthetisiert haben, nur das vollkommen phenylierte Aceton. Wieland und seine Mitarbeiter, die zum Pentaphenylaceton durch spontane Zersetzung des Diphenylacetyl-azo-triphenylmethans gekommen waren, machten bei der Übertragung dieser Zerfallsreaktion auf das sehr unbeständige Triphenylacetyl-azo-triphenylmethan die Erfahrung, daß bei der Selbstzersetzung letzterer Verbindung nur Stickstoff, Kohlenoxyd und Hexaphenyläthan entsteht. Der naheliegende Schluß, das Hexaphenylaceton sei dementsprechend überhaupt nicht existenzfähig, wäre gleichwohl irrig, denn wie wir gefunden haben, kann es auf anderem Wege als eine keineswegs sehr labile Verbindung erhalten werden. Wenn man nämlich ätherische Lösung von Triphenyl-acetylchlorid zu solcher von Triphenylmethylnatrium zufließen läßt, so tritt glatt die zu erwartende Reaktion:

$$(C_6H_5)_3C.COCl + NaC(C_6H_5)_3 \rightarrow NaCl + (C_6H_5)_3C.CO.C(C_6H_5)_3$$

ein. Das gebildete Keton bleibt indessen nicht als solches bestehen, sondern reagiert sogleich mit weiter vorhandenem Triphenylmethylnatrium unter Ausscheidung eines ätherunlöslichen, prachtvoll krystallisierten, dunkelbraunroten Ketyls nach folgendem Schema:

$$(C_6H_5)_3C.\underset{\underset{O}{\|}}{C}.C(C_6H_5)_3 + (C_6H_5)_3CNa$$

$$\longrightarrow (C_6H_5)_3C\ldots + (C_6H_5)_3.C.\overset{\overset{ONa}{\diagup\ \ \diagdown}}{C}.C(C_6H_5)_3.$$

Solche Metallketyle disproportionieren sich bekanntlich bei der Hydrolyse in Ketone und Hydrole. Bei der Zersetzung unserer Metallverbindung entstand dementsprechend Hexaphenylaceton und Hexaphenyl-isopropylalkohol, von welch beiden ersteres als Verbindung mit leidlich gutem Krystallisationsvermögen sich unschwer isolieren ließ.

Daß Hexaphenylaceton zur Bildung eines Ketyls be-

[1]) A. 452, 22 (1927).

Digitized by Google

fähigt ist, überraschte uns deshalb nicht so sehr, weil wir bereits die Fähigkeit des β-Benzpinakolins zur Metallketylbildung kannten.

Die Tatsache, daß der praktische Weg zum Hexaphenylaceton über das Metallketyl führt, und demententsprechend von vornherein höchstens eine 50-proc. Ausbeute, bezogen auf Triphenylacetylchlorid erwarten läßt, veranlaßte uns zu dem Versuch, durch Umkehrung bei der Vereinigung der Reagenzien, d. h. durch Zusatz von Triphenylmethylnatrium zum Triphenylacetylchlorid, die Phase der Ketylbildung auszuschalten. Der Erfolg war indessen negativ; denn aus den Schmieren, die als Reaktionsprodukte nunmehr erhalten wurden, ließ sich nur Triphenylmethan in einiger Menge gewinnen.

Experimentelles.

1. *Darstellung des Hexaphenylacetons.* Für die Gewinnung des Ketons ist es, wie schon oben ausgeführt, notwendig, das Triphenylacetylchlorid[1]) in ätherischer Lösung zu überschüssigem Triphenylmethylnatrium zufließen zu lassen.

Beim Zusammengeben der Komponenten tritt Farbvertiefung ein, es fällt Natriumchlorid aus, und sehr bald beginnen sich die dunkel blauroten, in ihrer Farbe an Chromtrioxyd erinnernden Krystalle des Ketyls abzuscheiden. Der Zusatz des Säurechlorids wird so lange fortgesetzt, bis im Äther nur noch eine ganz geringe Menge Triphenylmethylnatrium vorhanden ist.

Die überstehende Flüssigkeit wird nunmehr von den abgeschiedenen Krystallen sorgfältig abdekantiert, um das bei der Reaktion gebildete Triphenylmethyl zu entfernen, und durch frischen Äther ersetzt. Sodann wird das Ketyl durch Zusatz von Wasser hydrolysiert, wobei gleichzeitig das ausgeschiedene Kochsalz in Lösung geht. Nach dem Trocknen mit Natriumsulfat wird die ätherische Flüssigkeit

[1]) Darstellung von Schmidlin u. Hodgson, B. 41, 442 (1908).

Digitized by Google

eingedampft und der Rückstand mit Petroläther ausgekocht, in dem sich nur das Keton löst. Der petrolätherische Extrakt wird schließlich eingedampft und der Rückstand aus Eisessig umkrystallisiert, wobei langes Erhitzen zu vermeiden ist. Schmelzp. 80—81°. Die Substanz ist völlig farblos; Radikaldissoziation ist beim Erhitzen ihrer Lösungen nicht wahrzunehmen.

0,1216 g Subst.: 0,4061 g CO_2, 0,0649 g H_2O.

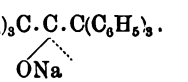
$C_{39}H_{30}O$	Ber.	C 91,1	H 5,8
	Gef.	„ 91,1	„ 6,0.

0,5379 g Subst. in 13,07 g Benzol: Depression 0,414°.

$C_{39}H_{30}O$	Ber. 514	Gef. 507.

Da die Gewinnung des Hexaphenylacetons aus seinem Metallketyl durch Hydrolyse mit Wasser die Ausbeute von vornherein wesentlich beeinträchtigen mußte, wurde der Versuch gemacht, durch Zusatz elementaren Jods dem Metallketyl das Natrium unter Ketonbildung wegzunehmen, was sonst bei Metallketylen stets glatt gelingt. Der Versuch verlief einmal unter nicht mehr genau zu ermittelnden Bedingungen positiv. Späterhin aber gelang er uns nicht wieder; vielmehr bildeten sich unter diesen Arbeitsbedingungen stets eigenartige Gemische, aus denen bekannte Verbindungen nicht zu isolieren waren.[1])

2. *Reindarstellung des Ketyls*:



Reines Hexaphenylaceton wurde in ätherischer Lösung durch Umsetzung mit Triphenylmethylnatrium in das Ketyl übergeführt und dieses in der üblichen Weise isoliert und getrocknet.

0,1419, 0,2517 g Subst.: 0,0181, 0,0319 g Na_2SO_4.

$C_{39}H_{30}ONa$	Ber. Na 4,3	Gef. Na I 4,1, II 4,1.

[1]) Die von dem einen von uns in Houben-Weyls „Methoden" der organischen Chemie, Bd. IV (2. Aufl.), S. 976 gemachten Angaben sind dementsprechend zu berichtigen.

Digitized by Google

D. Verschiedene weitere Versuche mit Triphenylmethylnatrium.

Wie in den beiden früheren Abhandlungen[1]) über Triphenylmethylnatrium besprochen worden ist, kann das Triphenylmethylnatrium nach zwei Typen reagieren:

1. Mit Substanzen, die eine Hydroxylgruppe besitzen oder durch Enolisation sich eine solche im Molekel bilden können, findet einfach Bildung von Triphenylmethan statt.

2. Sonst reagiert das Triphenylmethylnatrium im Prinzip wie eine magnesiumorganische Verbindung.

Dem Typus 2 entsprachen die Reaktionen mit Senfölen und Phenylisocyanat, z. B.:

$$(C_6H_5)_3CNa + C_6H_5NCS \rightarrow (C_6H_5)_3C.CS{-}\underset{\displaystyle Na}{\underset{|}{N}}{-}C_6H_5,$$

deren Produkte nach der Hydrolyse auch hier ausgezeichnet krystallisierende Substanzen liefern (Versuch 1 und 2).

Jedoch vermindert zuweilen der Eintritt eines Triphenylmethylrestes in ein Molekül dessen Beweglichkeit so, daß die Reaktion auf einer Stufe stehen bleibt, die bei der analogen Einwirkung Grignardscher Verbindungen nur Zwischenstufe ist. So ist es zu erklären, daß Chlorkohlensäureester mit Triphenylmethylnatrium nur den Triphenylessigester $(C_6H_5)_3C.COOC_2H_5$ bildet, während bekanntlich die Reaktion von Alkylmagnesiumhalogeniden mit Chlorkohlensäureester unter Verbrauch von 3 Mol. der metallorganischen Verbindung im allgemeinen zu tertiären Carbinolen führt[2]) (Versuch 3).

Hingegen ist der Kreis von Reagenzien, die mit Triphenylmethylnatrium umgesetzt einfach Triphenylmethan liefern, größer, als man eigentlich erwarten sollte. Nicht nur, daß Substanzen Enolisationsfähigkeit zeigen, von denen es ihrer Konstitution nach nicht vorauszusehen ist — die Bildung von Triphenylmethan aus Triphenylmethylnatrium und Acetylchlorid kann nur dann erklärt werden, wenn man

[1]) B. 47, 1664 (1914); 49, 608 (1916).

[2]) Houben, B. 36, 3087 (1903); Mazurewitsch, C. 1911, I, 1500.

Digitized by Google

für das Acetylchlorid die tautomere Formel $CH_2:C(OH)Cl$ annimmt (Versuch 4) —, sondern auch diejenigen Alkylhalogenide, deren Verhalten gegen Magnesium anomal ist, spalten einfach Chlorwasserstoff ab und liefern neben dem entsprechenden Äthylen Triphenylmethan und Natriumchlorid, z. B:

$$(CH_3)_2:CHCl + NaC(C_6H_5)_3 \rightarrow CH_3.CH{=}CH_2 + NaCl + HC(C_6H_5)_3.$$

(Isopropylchlorid und tertiäres Butylchlorid, Versuch 5.) Daß dabei die Art der Bindung des Halogenatoms irgendwie eine Rolle spielen muß, scheint uns daraus hervorzugehen, daß ein Körper wie der Chlormethyläther, der bekanntlich sehr leicht Salzsäure verliert, aber ein äußerst reaktionsfähiges Chloratom besitzt, völlig normal (Versuch 6) nach folgender Gleichung reagiert:

$$(C_6H_5)_3CNa + ClCH_2.O.CH_3 \rightarrow (C_6H_5)_3C.CH_2.O.CH_3.$$

Versuche.

1. Triphenylmethylnatrium und Senföle.

(Mitbearbeitet von Wilhelm Stoffers.)

a) *Äthylsenföl.* Aus 4,5 g Triphenylchlormethan und 150 g 1-proc. Natriumamalgam wurde in bekannter Weise durch 2stündiges Schütteln im Stickstoffrohr Triphenylmethylnatrium gewonnen. Zu der filtrierten Lösung wurden 2 g Äthylsenföl gefügt, worauf Entfärbung und Abscheidung eines hellen Niederschlages stattfand. Nachdem das Gemisch noch über Nacht sich selbst überlassen worden war, wurde es mit Wasser zersetzt. Ein Teil des Reaktionsproduktes schied sich sofort krystallin aus, der Rest hinterblieb beim Abdampfen des Äthers. Aus Propylalkohol farblose Blättchen vom Schmelzp. 143°, die zur Analyse 4 Stunden in der Trockenpistole (Aceton) getrocknet wurden und sich als *Äthylamid* der *Triphenyl-thioessigsäure* erwiesen.

0,1884 g Subst.: 0,1325 g $BaSO_4$.

$C_{22}H_{21}NS$ Ber. S 9,67 Gef. S 9,66.

Digitized by Google

b) *Phenylsenföl.* Das in derselben Weise mit Phenylsenföl (2,5 g) erhaltene *Triphenyl-thio-acetanilid* erwies sich in Äther leichter löslich als die entsprechende Äthylverbindung. Aus Propylalkohol gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 157°, die zur Analyse 4 Stunden in der Trockenpistole (Aceton) getrocknet wurden.

0,1566 g Subst.: 0,0968 g $BaSO_4$.

$C_{26}H_{21}NS$ Ber. S 8,44 Gef. S 8,49.

c) *Allylsenföl.* Bei Anwendung von 2 g Allylsenföl hinterblieb das Thioamid als bräunliches Öl, das nach kurzem Stehen erstarrte. Die so erhaltene Krystallmasse wurde aus Benzin (90—100°) in Form gestreckter Tafeln vom Schmelzp. 131—132° erhalten. Das in ihnen vorliegende *Allylamid der Triphenylthioessigsäure* wurde 4 Stunden in der Trockenpistole (Aceton als Heizflüssigkeit) getrocknet.

0,1469 g Subst.: 5,2 ccm N_2 (20°, 756 mm).

$C_{23}H_{21}NS$ Ber. N 4,1 Gef. N 4,1.

2. Triphenylmethylnatrium und Phenylisocyanat.

(Bearbeitet von Wilhelm Stoffers.)

Beim Zusatz von 2 g Phenylisocyanat zu Triphenylmethylnatriumlösung (aus 4,5 g Triphenylchlormethan) trat Entfärbung zu einem hellen Rot und Ausscheidung eines ebenso gefärbten Niederschlages ein. Nach dem Zersetzen mit Wasser wurde der Äther abgedampft, der Rückstand mit etwas Propylalkohol zum Krystallisieren gebracht und aus Eisessig umkrystallisiert. Unregelmäßige Tafeln vom Schmelzp. 170°, in denen fraglos das von Schmidlin und Hodgson[1]) aus Triphenylacetylchlorid und Anilin erhaltene *Triphenylacetanilid* (Schmelzp. 170°) vorlag.

0,1347 g Subst.: 0,4266 g CO_2, 0,0714 g H_2O.

$C_{26}H_{21}ON$ Ber. C 86,0 H 5,8

Gef. „ 86,4 „ 5,9.

3. *Triphenylmethylnatrium und Chlorkohlensäureäthylester.*

Triphenylmethylnatriumlösung (aus 4,5 g Triphenylchlormethan) wurde nach dem Filtrieren mit 4 ccm Chlorkohlen-

[1]) B. 41, 446 (1908).

Digitized by Google

säureäthylester versetzt. Aus der rotgelben Lösung hinterblieb ein beim Erkalten schnell erstarrendes Öl. Aus Benzin schöne, schwach gelbe prismatische Stäbchen vom Schmelzp. 119—120°, wie er für den *Triphenylessigsäureäthylester*[1]) angegeben ist.

4. *Triphenylmethylnatrium und Acetylchlorid.*

Zu Triphenylmethylnatriumlösung (aus 4,5 g Chlormethan) wurden unter guter Kühlung 2 ccm Acetylchlorid zugesetzt, worauf glatte Entfärbung eintrat. Der Äther hinterließ beim Abdampfen ein gelbes Öl, das beim Anreiben mit Benzin schnell krystallisierte. Aus Methylalkohol schöne Prismen vom Schmelzp. 91°, die durch Mischprobe als *Triphenylmethan* erwiesen wurden.

5. *Triphenylmethylnatrium und Isopropylchlorid (tertiäres Butylchlorid).*

Triphenylmethylnatriumlösung (aus 4,5 g Chlormethan) reagierte mit 2 g Isopropylchlorid unter lebhafter Erwärmung, wobei die Flüssigkeit zuerst scharlachrot, dann gelb wurde. Als Reaktionsprodukt wurde *Triphenylmethan* erhalten, das durch Mischprobe identifiziert wurde. Die Umsetzung mit tertiärem Butylchlorid (3 g) verlief unter denselben Farberscheinungen und mit demselben Ergebnis: es konnte nur Triphenylmethan isoliert werden.

6. *Triphenylmethylnatrium und Chlormethyläther.*

Triphenylmethylnatrium (aus 4,5 g Chlormethan) wurde mit 2 ccm frisch destilliertem (Siedep.$_{771}$ 59—60°) Chlormethyläther umgesetzt. Die Flüssigkeit wurde sofort gelb, was auf Bildung von etwas Triphenylmethyl zurückzuführen ist, denn beim Stehen der Lösung an der Luft schied sich eine geringe Menge Triphenylmethylperoxyd ab. Beim Abdunsten der ätherischen Flüssigkeit hinterblieben gelbe Schmieren, die durch Verreiben mit Aceton in ein gelbliches Krystallpulver übergeführt wurden. Aus Propyl-

[1]) Schmidlin u. Hodgson, B. 41, 444 (1908).

Digitized by Google

alkohol, sodann aus Benzin hübsche, prismatische Krystalle vom Schmelzp 137°; der in ihnen vorliegende *Methyläther* des *2,2,2-Triphenyl-äthylalkohols* wurde zur Analyse drei Stunden in der Trockenpistole (Wasser) getrocknet.

0,1770 g Subst.: 0,5667 g CO_2, 0,1110 g H_2O.

$C_{21}H_{20}O$	Ber. C 87,5	H 6,9
	Gef. „ 87,3	„ 7,0.

E. Verschiedene Versuche mit Diphenylmethylnatrium.

Die präparativ so äußerst vielseitige Verwendbarkeit des Triphenylmethylnatriums gab uns Veranlassung, auch mit Diphenylmethylnatrium einige Umsetzungsversuche auszuführen. An einigen Stellen im vorausgegangenen wird übrigens bereits von der präparativen Verwendbarkeit des Diphenylmethylnatriums Gebrauch gemacht.

Was die Gewinnung von Diphenylmethylnatrium anlangt, so gestaltet sie sich, wenn es sich nicht um die Erlangung eines von allen Beimischungen freien Produktes handelt, sehr einfach. Die interessante und wertvolle Methode von Ziegler und Thielmann[1]), alkaliorganische Verbindungen durch gewisse Ätherspaltungen darzustellen, läßt nämlich, wie schon Ziegler gezeigt hat, Diphenylmethylnatrium in ätherischer Lösung leicht durch Spaltung von Benzhydrylmethyläther mittels Kalium–Natriumlegierung oder, was wir als viel zweckmäßiger fanden, mittels Natriumpulver recht bequem erhalten. Dem Reaktionsgang:

$$(C_6H_5)_2\text{:}CHOCH_3 + 2\,Na \rightarrow (C_6H_5)_2\text{:}CHNa + CH_3ONa$$

entsprechend enthält die Flüssigkeit dann allerdings auch Natriumalkoholat, dessen Gegenwart indessen bei vielen Umsetzungen keineswegs stört. Handelt es sich aber darum, Diphenylmethylnatrium in reinem, von Natriumalkoholat freiem Zustand zu gewinnen, so kann man, wie wir fanden, durch Umsetzung von Benzyl-natrium mit Diphenylmethan

[1]) B. 56, 1740, 2453 (1923).

Digitized by Google

$$C_6H_5.CH_2Na + (C_6H_5)_2:CH_2 \rightleftharpoons C_6H_5.CH_3 + (C_6H_5)_2:CHNa$$

zum Ziele kommen. In den zu schildernden Versuchen bedienten wir uns stets eines Präparates, das durch die Spaltung von Benzhydryl-methyl-äther mittels Natrium dargestellt worden war.

1. *Umsetzung mit Phenylsenföl.* Gleich dem Triphenylmethylnatrium reagiert Diphenylmethylnatrium in glatter Weise mit Phenylsenföl:

$$(C_6H_5)_2:CHNa + C_6H_5NCS \rightarrow (C_6H_5)_2:CH.CS.NNa.C_6H_5 \rightarrow (C_6H_5)_2:CH.CS.NH.C_6H_5.$$

Auch hier ist das Reaktionsprodukt durch vorzügliches Krystallisationsvermögen ausgezeichnet.

2. *Umsetzung mit Benzophenon und Fluorenon.* Während bekanntlich Triphenylmethylnatrium mit Benzophenon keineswegs wie eine Grignardverbindung reagiert, sondern nach der Gleichung

$$(C_6H_5)_3CNa + (C_6H_5)_2:CO \rightleftharpoons (C_6H_5)_3C\ldots + (C_6H_5)_2:\overset{\vdots}{C}ONa$$

das Ketyl liefert, bildet Diphenylmethylnatrium mit Benzophenon und Fluorenon in normaler Umsetzung den *1,1,2,2-Tetra-phenyl-äthylalkohol* bzw. das *9-Benzhydryl-fluorenol-(9)*; z. B.:

$$(C_6H_5)_2:CHNa + (C_6H_5)_2:CO \rightarrow (C_6H_5)_2:CH—C(ONa)(C_6H_5)_2.$$

Experimentelles.

1. *Einwirkung von Phenylsenföl auf Diphenylmethylnatrium.*

(Bearbeitet von Wilhelm Stoffers.)

In eine ätherische Lösung von Diphenylmethylnatrium wurde Phenylsenföl bis zur Entfärbung eintropfen gelassen. Dabei bildete sich ein farbloser, auf Zusatz von Wasser wieder verschwindender Niederschlag. Das Reaktionsprodukt schied sich, als in Äther schwer löslich, schnell ab und wurde abgesaugt. Aus Propylalkohol oder Eisessig zugespitzte, schwach gelbe Säulen vom Schmelzp. 186°, in denen das *Thioanilid* der *Diphenylessigsäure* vorlag, das Staudinger[1]) bereits vor einer Reihe von Jahren aus Diphenylthioketen und Anilin dargestellt hat. (Schmelzp. 182°.)

[1]) H. ch. A. 3, 861 (1920).

Digitized by Google

2a. *Einwirkung von Benzophenon auf Diphenylmethylnatrium.*

Diphenylmethylnatrium, aus 5 g Benzhydryl-methyl-äther erhalten, wurde mit einer ätherischen Lösung von 4,5 g Benzophenon umgesetzt. Die grünstichig gelbe Lösung, aus der sich schon nach wenigen Sekunden ein hellgelber, gut krystallisierter Niederschlag (schräg abgeschnittene Tafeln) abschied, wurde zur Vervollständigung der Reaktion noch 12 Stunden geschüttelt und dann mit Wasser versetzt. Dabei ging der Niederschlag zunächst in Lösung; alsbald aber schied sich das Tetra-phenyl-äthanol aus der Lösung ab. Es wurde abgesaugt und aus viel Amylalkohol umkrystallisiert. Prachtvolle Würfel und Quadern, in großen Krystallen oft etwas verkrümmt. Schmelzp. 236°. Trocknung: 5 Stunden in der Trockenpistole (Alkohol); Ausbeute: fast quantitativ.

0,1434 g Subst.: 0,4658 g CO_2, 0,0843 g H_2O.

$C_{26}H_{22}O$	C 89,1	H 6,3
	„ 88,6	„ 6,6.

2b. *Einwirkung von Fluorenon auf Diphenylmethylnatrium.*

Die Umsetzung von 3 g Fluorenon mit Diphenylmethylnatrium (aus 5 g Benzhydryl-methyl-äther) lieferte gleichfalls eine gelblichbraune Lösung und einen reichlichen Niederschlag schräg abgeschnittener Prismen. Nach 12 stündigem Schütteln wurde die Reaktionsmasse mit Wasser durchgeschüttelt und die ätherische Lösung eingedampft. Der feste, gelbliche Rückstand wurde zunächst mit wenig Benzin ausgekocht, das die färbenden Verunreinigungen aufnahm, und dann aus viel Benzin umkrystallisiert. Die prächtig flimmernden Krystalle des 9-Benzhydryl-fluorenols-(9) vom Schmelzp. 183° wurden zur Analyse 2 Stunden in der Trockenpistole (Alkohol) getrocknet. Ausbeute: 6,6 g.

0,2594 g Subst.: 0,8532 g CO_2, 0,1336 g H_2O.

$C_{26}H_{20}O$	Ber. C 89,7	H 5,7
	Gef. „ 89,7	„ 5,8.

Digitized by Google

3. *Reindarstellung von Diphenylmethylnatrium.*

(Bearbeitet von Theodor Köhler.)

Die Isolierung der metallorganischen Verbindung geschah auf Grund der Beobachtung, daß Benzyl-natrium mit Diphenylmethan unter Bildung von Diphenylmethylnatrium reagiert, und zwar unter Zuhilfenahme der Erfahrung, daß Benzyl-natrium Äther außerordentlich schnell zersetzt, in folgender Weise: Aus 2 g Quecksilberdibenzyl wurde in 60 ccm Benzol in der üblichen Weise eine Suspension von Benzyl-natrium gewonnen. Diese wurde nach dem Abdekantieren von überschüssigem Natrium mit 2 g Diphenylmethan versetzt und 5—6 Tage geschüttelt. Dabei wurde der graubraune Niederschlag des Benzylnatriums durch einen gelbbraunen Körper ersetzt, und auch die (farblose) Flüssigkeit nahm gelbe Farbe an. Nach der angegebenen Zeit wurde absitzen gelassen, das Benzol abdekantiert und durch 100 ccm Äther ersetzt. Konzentrieren der rotgelben Lösung auf 20 ccm und Zusatz von reinem Petroläther lieferte die gesuchte Verbindung in Form eines orangeroten, feinen Pulvers.

0,2853 g Subst. verbrauchten nach der Zersetzung mit Wasser 15,7 ccm $^n/_{10}$-H_2SO_4.

$C_{13}H_{11}Na$ Ber. Na 12,1 Gef. Na 12,6.

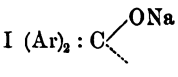
Digitized by Google

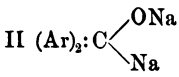
VI. Über Alkali-Additionsprodukte aus Diarylketonen.

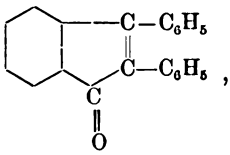
A. Einwirkung von Natrium auf Diphenylindon.

(Bearbeitet von Eugen Müller.)

Die wichtigsten Vertreter der aromatischen Ketone sind bereits vor längerer Zeit[1]) auf ihr Verhalten gegen metallisches Alkali geprüft worden. Als wesentlichstes Ergebnis kann angesehen werden, daß sich primär die Ketyle (I) bilden:

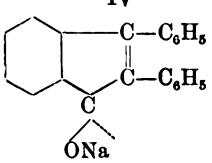




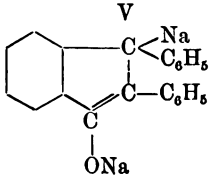


die bei energischerer oder längerer Einwirkung des Metalls wie die Triarylmethyle am dreiwertigen Kohlenstoffatom Alkali aufnehmen unter Bildung der valenzchemisch gesättigten Keton-dialkali-verbindungen (II). Als neuen Typus solcher aromatischen Ketone haben wir das 2,3-Diphenylindon (III) untersucht, in dem gegenüber den eigentlichen Diarylketonen ein Arylrest durch eine Vinylgruppe ersetzt ist. Da die Vinylgruppe in ihrem valenzchemischen Verhalten den Arylgruppen sehr nahe steht, war auch von unserem Indon ein Verhalten zu erwarten, das dem der Diarylketone ähnlich war. In der Tat entstand bei der Einwirkung von metallischem Natrium auf Diphenylindon (als nicht faßbare Zwischenstufe) das Ketyl IV. Dann aber bildete sich unter 1,4-Addition die Verbindung V. Das alkali-organische Produkt lieferte nämlich beim Zersetzen mit Wasser das Bd. 463, S. 221 beschriebene *Diphenyl-hydrindon* VI.

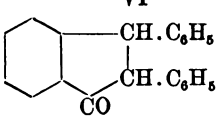
IV



V



VI

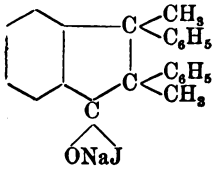


[1]) Schlenk u. Weickel, B. 44, 1182 (1911); Schlenk u. Thal, B. 46, 2840 (1913).

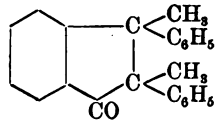
Digitized by Google

Bei der Umsetzung der Di-natriumverbindung mit Jodmethyl wurden zwei Methylgruppen aufgenommen über die Zwischenphase VII.

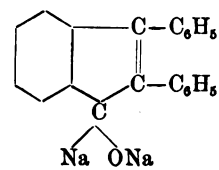
VII



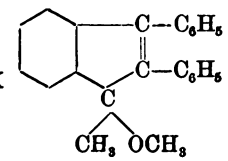
VIII



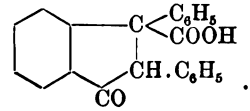
IX



X



XI



Das Endprodukt besitzt also die Formel eines *2,3-Diphenyl-2,3-dimethyl-indanons-(1)* (VIII). Dieser Reaktionsverlauf ergibt sich aus der Beobachtung, daß das Endprodukt keine Methoxylgruppe enthält, was die theoretisch auch mögliche zweite Formulierung des Additionsproduktes IX statt V ausschließt, da aus einer solchen Verbindung mit Jodmethyl ein Körper der Konstitution X entstehen müßte.

Auch die Einwirkung von Kohlendioxyd auf das alkaliorganische Produkt bestätigte unsere Auffassung des Reaktionsverlaufs; sie liefert eine Monocarbonsäure, die ihrem Verhalten nach als *2,3-Diphenyl-indanon-(1)-carbonsäure-(3)* (XI) bezeichnet werden muß.

Versuche.

Darstellung des Ausgangsmaterials vgl. Bd. 463, S. 257. Die ätherische Lösung des Diphenylindons reagierte fast momentan mit Natriumpulver unter Bildung eines dunkel-rotbraunen ätherunlöslichen Produktes. Reaktionsdauer: 6 Tage. *Umsetzung mit Alkohol*: Da sich das bei Zersetzen der Verbindung mit Alkohol entstehende Produkt als bei Gegenwart von Alkali autoxydabel erwies, wurde die Lösung nach der Hydrolyse noch unter Stickstoff mit verdünnter Schwefelsäure kräftig durchgeschüttelt. Sie hinterließ nun beim Ein-

Digitized by Google

dampfen ein schwach gelbes Öl, das beim Verreiben mit Methylalkohol schnell erstarrte. Aus Alkohol farblose Spieße vom Schmelzp. 100°. Die Mischprobe mit dem durch katalytische Hydrierung des Diphenylindons erhaltenen Präparat vom Schmelzp. 100° zeigte keine Depression.

Umsetzung mit Jodmethyl (VIII): Infolge der Unlöslichkeit des alkaliorganischen Produktes wurde die Umsetzung mit überschüssigem Jodmethyl erst im Verlauf von 8 Stdn. vollständig. Das ausgeschiedene Natriumjodid wurde durch Ausschütteln mit Wasser entfernt und der feste Ätherrückstand aus Propylalkohol umkrystallisiert. Farblose, glitzernde Nadeln vom Schmelzp. 166—167°.

0,1833 g Subst.: 0,5935 g CO_2, 0,1048 g H_2O.

$C_{23}H_{20}O$	Ber. C 88,5	H 6,4
	Gef. „ 88,3	„ 6,4.

Umsetzung mit Kohlendioxyd: Der lehmfarbene Niederschlag, der beim Einleiten vom Kohlendioxyd in die Suspension des alkaliorganischen Produktes entstand, wurde in Wasser gelöst, die alkalische Lösung mangels einer besseren Reinigungsmethode mehrmals mit Äther ausgeschüttelt und dann mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert. Die so erhaltene gelbliche Substanz vom Schmelzpunkt 181° (unter Zersetzung) gab nach 6stündigem Trocknen in der Trockenpistole (Aceton) bereits hinreichend eindeutige Analysenwerte.

0,0880 g Subst.: 0,2607 g CO_2, 0,0384 g H_2O.

$C_{22}H_{16}O_3$	Ber. C 80,5	H 4,9
	Gef. „ 80,8	„ 4,9.

Die vorliegende Säure (XI) färbte konzentrierte Schwefelsäure nicht, kann also nicht eine 2,3-Diphenyl-1-oxy-inden-1-carbonsäure sein. Auffallend ist die Leichtigkeit, mit der die Säure in Diphenylindon zurückverwandelt wird — was z. B. bei dem Versuch der Darstellung eines Semicarbazons eintrat. Hier läßt sich wie in vielen anderen Fällen die große Neigung zur Bildung einer Fulvenstruktur beobachten. So liefert, um ein charakteristisches Beispiel herauszugreifen, auch das Tetrabromid des Di-biphenylen-butadiens beim

Digitized by Google

Behandeln mit methylalkoholischer Kalilauge glatt das rote Difulven zurück.[1])

B. Einwirkung von Quecksilber und von Senföl auf die Verbindungen von Alkalimetall mit Diarylketonen.

(Bearbeitet von Harry Willstädt.)

In unseren Arbeiten über Additionsprodukte von Verbindungen mit C, C- oder C, N-Doppelbindungen haben Umsetzungen mit metallischem Quecksilber und ebenso mit Senfölen zum Teil interessante und wichtige Ergebnisse geliefert. Es schien uns demzufolge nicht überflüssig, auch die Alkalimetall-Additionsprodukte der Diarylketone auf ihr Verhalten gegen die genannten Stoffe zu prüfen. Dabei ergab sich bezüglich des Verhaltens gegen Quecksilber, daß letzteres Metall die Metallketyle nicht anzugreifen vermag, während Dinatrium-Additionsprodukte von Diarylketonen an Quecksilber glatt 1 Atom des Alkalimetalls abgeben, so daß die Reaktion hier zu Metallketylen führt.

Schüttelt man z. B. die tiefblauviolette Lösung von Dinatrium-phenyl-biphenyl-keton (aus 5 g Keton) mit Quecksilber (400 g), so geht die violette Farbe schnell in die blaugrüne des Ketyls über; weiteres 8 tägiges Schütteln mit Quecksilber ist ohne Wirkung.

Bei der Einwirkung von Senfölen auf die Ketyle und ebenso auf die Keton-dinatriumverbindungen wird einfach das Metall herausgenommen. Wie bei den Umsetzungen von Senfölen mit Dinatrium-tetraphenyläthan und Benzophenonphenylimid-dinatrium, $(C_6H_5)_2:C(Na).(Na)C:(C_6H_5)_2$ und $(C_6H_5)_2:C(Na)—N(Na)—C_6H_5$, treten bei dieser Reaktion zwei Senfölmoleküle RNCS zu R.(Na)N—CS—CS—N(Na).R zusammen, was auch hier durch die Analyse und das Studium der Verseifung des gewonnenen natriumhaltigen Produktes nachgewiesen werden konnte. Als Verseifungsprodukt wurde nämlich Oxalsäure festgestellt.

Phenyl-biphenyl-keton-mono-natrium und Phenylsenföl. Eine

[1]) Wieland u. Krause, A. **443**, 139 (1925).

Digitized by Google

ätherische Lösung des Ketyls (aus 5 g Keton) wurde bis zum völligen Verschwinden der grünen Farbe mit Phenylsenföl versetzt. Die Flüssigkeit war danach rötlichorange gefärbt; in ihr waren Flocken von derselben Farbe suspendiert. Diese wurden unter Stickstoff abfiltriert, mehrmals mit Äther gewaschen und getrocknet.

0,1444 g Subst.: 0,0711 g Na_2SO_4.

$C_{14}H_{10}N_2S_2Na_2$ Ber. Na 14,6 Gef. Na 15,9.

Eine Probe dieses Körpers wurde mit verdünnter Schwefelsäure am Rückflußkühler gekocht. Danach wurde filtriert und vom Filtrat ein Sodaauszug gemacht. In diesem ließ sich Oxalsäure in der üblichen Art nachweisen.

Der beim Abfiltrieren der stickstoffhaltigen Verbindung abgelaufene Äther wurde eingedampft. Der hinterbliebene braune Sirup wurde in der Kälte fest. Durch zweimaliges Umkrystallisieren aus Methylalkohol wurden Krystalle vom Schmelzp. 103° erhalten, die durch Mischprobe als Phenylbiphenyl-keton erwiesen wurden.

Phenyl-biphenyl-keton-dinatrium und Phenylsenföl. Eine filtrierte ätherische Lösung von Phenyl-biphenyl-keton-dinatrium wurde bis zum Verschwinden der Farbe mit Phenylsenföl versetzt und der entstandene Niederschlag in der oben beschriebenen Weise behandelt.

0,2216 g Subst.: 0,1006 g Na_2SO_4.

$C_{14}H_{10}N_2S_2Na_2$ Ber. Na 14,6 Gef. 14,7.

Das ätherische Filtrat wurde eingedampft; jedoch konnte in diesem Fall der hinterbleibende braune Sirup nicht zur Krystallisation gebracht werden.

C. Einwirkung von Alkylhalogeniden auf Diarylketon-di-alkaliverbindungen.

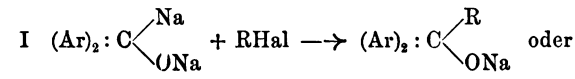
(Bearbeitet von A. Knorr.)

In der ersten Abhandlung über Diarylketon-alkaliverbindungen[1]) wurde gezeigt, daß die Metallketyle mit Jodalkyl gemäß folgendem Schema reagieren:

[1]) Schlenk u. Weickel, B. 44, 1182 (1911).

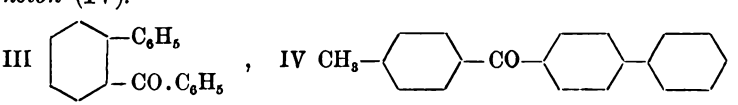
Digitized by Google

Es stand zu erwarten, daß bei Anwendung von Dinatrium-verbindungen der Diarylketone die Reaktion entweder nach



verläuft. Wir haben die merkwürdige Beobachtung gemacht, daß die Einwirkung von Benzylchlorid auf Benzophenon-di-natrium nach Schema I, die Einwirkung von Benzylchlorid auf Phenyl-biphenyl-keton-di-natrium dagegen nach Schema II verläuft.

Experimentell weniger glatt gestaltete sich die Umsetzung von Phenyl-biphenyl-keton-dinatrium mit Jodmethyl. Als Schwierigkeit stellte sich nämlich in den Weg, daß ein kaum zu trennendes Gemisch von Phenyl-biphenyl-methylcarbinol und dessen Methyläther gebildet wird. Als gut krystallisierendes Nebenprodukt erhielten wir außerdem eine kleine Menge einer Verbindung, die nach ihrer Zusammensetzung als ein Isomeres des Phenyl-biphenylketons aufgefaßt werden konnte. Da an Stereoisomerie hier natürlich nicht zu denken war, vermuteten wir zunächst, daß wir es vielleicht mit *o-Phenyl-benzophenon* (III) zu tun haben könnten, welches möglicherweise in unserem p-Phenyl-benzophenon als Beimengung hätte vorhanden sein können. Eine Synthese dieser Verbindung zeigte aber, daß diese Annahme nicht stichhaltig war. Dagegen ergab sich schließlich, daß der fragliche Körper nichts anderes war als *p-Tolyl-biphenylketon* (IV).



Überraschenderweise verläuft also die Umsetzung des metallorganischen Produktes mit Jodmethyl — freilich nur in ganz untergeordnetem Maße — so, daß eine Methyl-

Digitized by Google

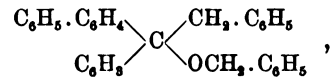
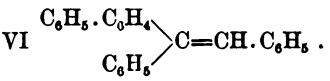
gruppe nicht an das Zentralkohlenstoffatom, sondern in p-Stellung zu demselben substituierend in den Benzolkern tritt.

Einwirkung von Benzylchlorid auf Benzophenon-dinatrium.

Benzophenon-dinatrium, in der üblichen Weise aus 10 g Benzophenon gewonnen, wurde mit 13 ccm Benzylchlorid versetzt, worauf Verfärbung nach blaugrün, grasgrün und endlich hellgelb eintrat. Der ölige Ätherrückstand wurde zunächst mit Wasserdampf behandelt, dann wiederum mit Äther aufgenommen und hinterblieb jetzt beim Eindampfen und Abkühlen als fester Körper, der aus viel Petroläther umkrystallisiert wurde. Kreisrunde Drusen, die bei 87—88° schmolzen und durch Mischprobe als *Diphenyl-benzyl-carbinol* erwiesen wurden.

Einwirkung von Benzylchlorid auf Phenyl-biphenyl-keton-dinatrium.

Die Umsetzung von Benzylchlorid mit Phenyl-biphenyl-keton-dinatrium, genau wie die Umsetzung der alkaliorganischen Verbindung mit Jodmethyl ausgeführt, lieferte ein Rohprodukt, das zunächst mit Wasserdampf behandelt und dann in Äther aufgenommen wurde. Beim Abdampfen des letzteren hinterblieb eine Krystallmasse, die durch Auskochen mit Methylalkohol von Verunreinigungen befreit und sodann aus Eisessig umkrystallisiert wurde. In den weißen Nadeln vom Schmelzp. 164—165° lag der *Phenyl-biphenyl-benzyl-carbinol-benzyläther* (V) vor.

V  , VI  .

0,1151 g, 0,1113 g Subst.: 0,3809 g, 0,3684 g CO_2 und 0,0652 g, 0,0609 g H_2O.

$C_{33}H_{28}O$	Ber. C 90,0		H 6,4
	Gef. „ 90,3	90,3	„ 6,3 6,1.

Umsetzung von Phenyl-biphenyl-keton mit Benzyl-magnesiumchlorid.

Phenyl-biphenyl-benzyl-carbinol. Zu der Grignardlösung aus 1,5 ccm Magnesium und 6,9 ccm Benzylchlorid wurden

Digitized by Google

im Stickstoffrohr 7,7 g Phenylbiphenylketon gefügt. Die nach 2 tägigem Stehen der Reaktionsflüssigkeit erfolgende Aufarbeitung lieferte ein Öl, das sehr bald zu runden Drusen erstarrte. Diese färbten konz. Schwefelsäure blaustichig kirschrot und wurden durch Krystallisation aus Benzin gereinigt. Prismen mit ovalem Grundriß, die zur Analyse 2 Stunden in der Trockenpistole (Alkohol als Heizflüssigkeit) getrocknet wurden. Schmelzp. 129—130°. Ausbeute 6,3 g.

0,1669 g Subst.: 0,5454 g CO_2, 0,0893 g H_2O.

$C_{26}H_{22}O$	Ber. C 89,1	H 6,3
	Gef. „ 89,1	„ 6,0.

1,2-Di-phenyl-1-biphenyl-äthylen (VI). Bei dem Versuch, den Benzyläther des vorstehend beschriebenen Carbinols zu gewinnen, trat einfach Wasserabspaltung und Bildung des entsprechenden Äthylens ein. 5 g Carbinol und 1,6 ccm Benzylalkohol wurden in 25 ccm Benzol gelöst. Die Lösung wurde 10 Min. unter Eiskühlung mit gasförmigem Chlorwasserstoff behandelt und sodann 24 Stdn. sich selbst überlassen. Dann wurde sie mit Wasser und Natronlauge durchgeschüttelt, mit Natriumsulfat getrocknet und eingedampft. Das zähe Öl erstarrte nach 2 Tagen zu einem Krystallbrei, der abgesaugt, mit Petroläther gewaschen und aus Benzin umkrystallisiert wurde. Feine Nadeln vom Schmelzp. 134 bis 135°, die zur Analyse 2 Stunden in der Trockenpistole (Alkohol) getrocknet wurden und auffallenderweise konz. Schwefelsäure erst nach langem Stehen zu färben begannen, dann aber mit derselben Farbe wie das Carbinol — eine Erscheinung, die von uns bei Äthylenen auch in einzelnen anderen Fällen (vgl. Bd. 463, S. 271) beobachtet wurde.

4,740 mg Subst.: 16,350 mg CO_2, 2,6 mg H_2O.

$C_{26}H_{20}$	Ber. C 94,0	H 6,0
	Gef. „ 94,1	„ 6,1.

Einwirkung von Jodmethyl auf Phenyl-biphenyl-keton-di-natrium.

15 g Phenyl-biphenyl-keton wurden 8 Tage mit Natriumpulver geschüttelt. Nach dem Abdekantieren von überschüssigem Metall wurden zu dem erhaltenen Produkt 34 g

Digitized by Google

Jodmethyl gesetzt, worauf die violette Farbe in Grün, dann in Braun und endlich in Gelb überging. Die Reaktionsmischung wurde über Nacht sich selbst überlassen, dann mit Wasser ausgeschüttelt und eingedampft. Das hinterbleibende zähe, gelbe Öl wurde mit Methylalkohol 12 Stunden bei 0° aufbewahrt, wobei es reichlich Krystalle abschied. Diese wurden abgesaugt, mit Methylalkohol gewaschen und durch wiederholte Krystallisation aus Benzin–Benzol (3 : 1) in Form glimmerartiger, bei 133—134° schmelzender Blättchen erhalten. Ausbeute 1,4 g. In dem Körper liegt, wie weiter unten bewiesen wird, *p-Tolyl-biphenylketon* (Formel IV, S. 27) vor.

0,2214, 0,1963 g, 5,031 mg Subst.: 0,7153, 0,6320 g, 16,290 mg CO_2 und 0,1176, 0,1034 g, 2,52 mg H_2O.

$C_{20}H_{16}O$	Ber. C 88,2		H 5,9
	Gef. „ 88,1, 87,8, 88,3		„ 5,9, 5,9, 5,7.

0,5117 g Subst. in 9,68 g Benzol: Gefrierpunktsdepression 0,967°.
$C_{20}H_{16}O$ Ber. 272 Gef. 279.

Auf das Vorliegen eines Ketons haben wir daraus geschlossen, daß die Substanz mit Natriumpulver in ätherischer Lösung geschüttelt, nacheinander tiefgrün und blauviolett wird, also dieselben Farben zeigt, wie bei gleicher Behandlung das Phenyl-biphenylketon. Dem entsprach der Verlauf der Zersetzung der blauvioletten Lösung mit Alkohol: es wurde im Gang der üblichen Aufarbeitung ein Öl erhalten, das beim Verreiben mit Petroläther erstarrte und durch zweimaliges Umkrystallisieren aus Benzin gereinigt wurde. Etwas gallertartige Krystallmasse vom Schmelzp. 110°, die mit konz. Schwefelsäure dieselbe violettrote Farbreaktion gab wie das p-Phenylbenzhydrol. Zur Analyse wurde 2 Stunden in der Trockenpistole (Aceton als Heizflüssigkeit) getrocknet. Es lag das *p-Phenyl-p'-methyl-benzhydrol* vor.

0,0665 g Subst.: 0,2136 g CO_2, 0,0391 g H_2O.

$C_{20}H_{18}O$	Ber. C 87,6		H 6,6
	Gef. „ 87,6		„ 6,6.

Die methylalkoholische Mutterlauge vom rohen p-Tolylbiphenyl-keton (siehe oben) wurde durch Erhitzen vom Methylalkohol befreit. Das hinterbleibende Öl konnte nicht zum

Digitized by Google

Krystallisieren gebracht werden; daß in ihm Phenyl-biphenyl-methyl-carbinol (als normales Methylierungsprodukt des Phenyl-biphenyl-keton-di-natriums) oder dessen Methyläther vorhanden war, wurde durch folgenden, zum as.-Phenyl-biphenyl-äthylen führenden Versuch erwiesen: 19 g Öl wurden in 30 ccm Eisessig gelöst und nach Zusatz von 5 Tropfen konz. Schwefelsäure 1 Stunde am Wasserbad erhitzt. Das dabei ausgeschiedene Öl erstarrte nach dem Erkalten. Der feste Körper wurde mit frischem Eisessig verrieben, abgesaugt, aus Methylalkohol umkrystallisiert und so in silberglänzenden Blättchen vom Schmelzp. 96° erhalten, die durch Mischprobe als *as.-Phenyl-biphenyl-äthylen* erwiesen wurden. Das Vergleichspräparat stellten wir dar durch

Umsetzung von Phenyl-biphenyl-keton mit Methyl-magnesiumjodid.

Phenyl-biphenyl-methyl-carbinol: Das Carbinol neigt sehr zur Wasserabspaltung und kann daher nur unter Vermeidung jeder Erwärmung im Laufe der Grignardschen Reaktion erhalten werden: eine aus 1,5 g Magnesium und 3,7 ccm Jodmethyl bereitete Grignardlösung wird in einem Stickstoffgefäß mit 7,7 g Phenyl-biphenylketon versetzt, die Röhre zugeschmolzen und 2 Tage sich selbst überlassen. Sodann wird mit Eis und Salmiak zersetzt und in der üblichen Weise aufgearbeitet. Der ölige Ätherrückstand erstarrt bald zu Prismen, die konz. Schwefelsäure blaustichig kirschrot färben. Aus Benzin feine Nadeln vom Schmelzp. 105—106°. Ausbeute 6,5 g.

0,1091 g Subst.: 0,3488 g CO_2, 0,0647 g H_2O.

$C_{20}H_{18}O$	Ber.	C 87,6	H 6,6
	Gef.	„ 87,2	„ 6,6.

Phenyl-biphenyl-methyl-carbinol-methyläther: 6 g des vorstehend beschriebenen Carbinols wurden in 50 ccm Methylalkohol gelöst und mit 1 ccm konz. Schwefelsäure versetzt. In wenigen Minuten erstarrte die Masse zu einem festen Kuchen, der nach 12 Stunden abgesaugt, mit methylalkoholischem Ammoniak gewaschen und aus Essigester umkrystallisiert wurde. Stäbchen vom Schmelzp. 117°, die

Digitized by Google

zur Analyse 2 Stunden in der Trockenpistole (Alkohol als Heizflüssigkeit) getrocknet wurden.

0,1895 g Subst.: 0,6094 g CO_2, 0,1152 g H_2O.

$C_{21}H_{20}O$	Ber.	C 87,4	H 6,9
	Gef.	„ 87,7	„ 6,8.

as.-Phenyl-biphenyl-äthylen: Setzt man Methylmagnesiumjodid mit Phenyl-biphenylketon in der Siedehitze um und zerlegt das Reaktionsprodukt in der üblichen Weise mit verdünnter Schwefelsäure, so erhält man direkt das Äthylen, das aus Eisessig in Blättchen vom Schmelzp. 94° krystallisiert und dieselbe Farbreaktion gibt wie das entsprechende Carbinol.

0,2361, 0,1363 g Subst.: 0,8110, 0,4663 g CO_2 und 0,1315, 0,0789 g H_2O.

$C_{20}H_{16}$	Ber.	C 93,8	H 6,2
	Gef.	„ 93,7, 93,3	„ 6,2, 6,5.

Synthese des p-Tolyl-biphenyl-ketons.

Das zur Identifizierung des Ketons vom Schmelzp. 133° bis 134° nötige p-Tolyl-biphenyl-keton stellten wir auf folgende Weise dar: 4,1 g p-Toluylsäurechlorid (aus 6 g Säure und 30 ccm Thionylchlorid durch 2 stündiges Kochen erhalten[1]), Siedep.$_{16}$ 101—102°) wurden mit 5 g Biphenyl und 5,6 g gepulvertem Aluminiumchlorid in 40 ccm Schwefelkohlenstoff 3 Stunden gekocht. Die Reaktionsmasse wurde in ein Gemisch von Eis und rauchender Salzsäure eingegossen und am anderen Tage mit reichlich Äther ausgezogen und in der üblichen Weise aufgearbeitet. Der feste Abdampfrückstand der ätherischen Lösung wurde mit 100 ccm Petroläther (40—60°) ausgekocht, um überschüssiges Biphenyl zu entfernen, und das Ungelöste aus einem Gemisch von Benzin und Benzol (3:1) umkrystallisiert. Ausbeute quantitativ. Schmelzp. 132°. Die Mischprobe erwies die Identität mit dem aus Phenyl-biphenyl-keton-dinatrium und Jodmethyl erhaltenen Nebenprodukt.

---

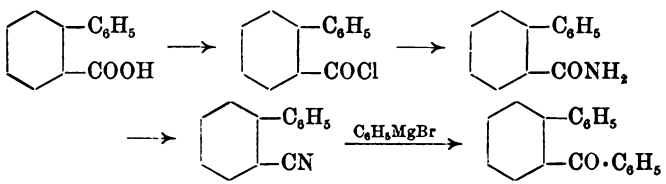
[1]) Nach Hans Meyer, M. 22, 425 (1901).

Digitized by Google

Synthese des o-Phenyl-benzophenons.

Wegen der irrtümlichen Vermutung, das Keton vom Schmelzpunkt 133—134° sei vielleicht o-Phenyl-benzophenon, synthetisierten wir letztere Verbindung.

Reaktionsschema:



o-Phenyl-benzoesäure: Die nötige Säure wurde nach der Vorschrift von Graebe und Rateanu[1]) gewonnen. Die Fluorenon–Ätzkalischmelze wird in $1^1/_2$ Liter heißen Wasser gelöst und $^1/_2$ Stunde am Dampfbad erhitzt, wobei sich die schwarzen, in der Flüssigkeit suspendierten Schmieren an den Wandungen des Kolbens absetzen und ein glattes Filtrieren der braungelben Lösung ermöglicht wird. Das Filtrat wird mit verdünnter Salzsäure ganz schwach angesäuert, worauf hin sich aus der milchig trüben Flüssigkeit wiederum bräunliche Flocken abscheiden. Dann klärt man mit einigen Tropfen Kalilauge, filtriert von den nunmehr sich zusammenballenden geringen unlöslichen Schmieren ab und säuert mit verdünnter Salzsäure stark an. Nach mehrstündigem Stehen saugt man ab und erhält, wenn die angegebenen Bedingungen innegehalten wurden, die Säure rein und in einer Ausbeute von 40 g (aus 50 g Fluorenon). Schmelzp. 111°.

o-Phenylbenzoylchlorid erhält man durch 2 stündiges Kochen von 10 g o-Phenyl-benzoesäure mit 50 ccm Thionylchlorid, Abdampfen des Thionylchlorids und Vakuumdestillation. Ausbeute 9 g. Siedep.$_{16}$ = 169°.

0,5252 g Subst. verbrauchten nach dem Zersetzen mit 25-proc. methylalkoholischer Kalilauge 23,6 ccm $^n/_{10}$-$AgNO_3$.

$C_{13}H_9OCl$ Ber. Cl 16,2 Gef. Cl 15,9.

Es gelingt natürlich nicht, durch Umsetzung des Säurechlorids (5 g) mit Benzol (25 ccm) in Gegenwart von Aluminiumchlorid (3 g) zum gesuchten o-Phenyl-benzophenon zu gelangen, denn unter diesen Versuchsbedingungen wird in quantitativer Ausbeute Fluorenon erhalten.

o-Phenylbenzamid wird in Anlehnung an eine Angabe von Hönigschmid[2]) zweckmäßig folgendermaßen dargestellt: 50 g Säure werden mit 250 g Thionylchlorid 2 Stunden am Wasserbad erhitzt; darauf wird das überschüssige Thionylchlorid abdestilliert und der Rückstand portionsweise in 500 ccm mit Eis–Kochsalz gekühlte 25-proc. wäßrige Ammoniaklösung unter lebhaftem Rühren eingetragen. Die Umsetzung erfolgt unter lebhafter Erwärmung und liefert einen

[1]) A. 279, 260 (1894). [2]) M. 22, 568 (1901).

Digitized by Google

bröckligen festen Körper, der abgesaugt, mit heißem Wasser gewaschen und aus Propylalkohol umkrystallisiert wird. Nadeln vom Schmelzpunkt 176°. Ausbeute 35—40 g.

o-Phenyl-benzonitril: 20 g o-Phenyl-benzamid werden mit 21 g Phosphorpentachlorid gemischt und am Wasserbad gelinde angewärmt. Es setzt eine lebhafte Reaktion ein, die von selbst zu Ende geht und von einer Verflüssigung des Reaktionsgemisches begleitet ist. Wenn die Reaktion nachgelassen hat (10 Minuten), erwärmt man noch 1 Stunde am Wasserbad und destilliert im Vakuum das gebildete Phosphoroxychlorid aus einem 100° heißen Bade ab. Den öligen Rückstand gießt man auf Eis, worauf er schnell erstarrt. Man nimmt mit Äther auf, wäscht mit Wasser, trocknet mit Natriumsulfat, dampft das Lösungsmittel ab und destilliert das Nitril im Vakuum in einem Säbelkolben. Das bei 13 mm und 175° siedende hellgelbe, zähe Öl erstarrt zu Drusen kleiner Nadeln. Schmelzp. 41°. Ausbeute 14 g.

0,2305 g Subst.: 0,7362 g CO_2, 0,0980 g H_2O.

$C_{13}H_9N$	Ber.	C 87,1	H 5,0
	Gef.	„ 87,1	„ 4,8.

o-Phenyl-benzophenon: Zu der aus 2 g Magnesium und 8,8 ccm Brombenzol bereiteten Grignardlösung setzt man 10 g o-Phenyl-benzonitril in ätherischer Lösung. Bei dem nun folgenden 4 stündigen Kochen scheidet sich ein braunes Öl aus, das sich bald in eine farblose Krystallmasse verwandelt. Am anderen Tage gießt man die überstehende Flüssigkeit ab, ersetzt sie durch frischen Äther, zersetzt nunmehr mit Eis und Salmiak und dampft nach dem Trocknen den Äther ab. Das hinterbleibende gelbrote Öl wird mit einem Gemisch von 12 ccm Aceton, 25 ccm Wasser und 8 ccm konz. Salzsäure übergossen, in dem es sich unter Farbvertiefung löst, und 5 Stunden am Wasserbad erhitzt. Es scheidet sich ein bräunliches Öl aus, das ausgeäthert wird. Nach dem Waschen mit Kalilauge, Trocknen und Abdampfen des Äthers hinterbleibt es und erstarrt nunmehr beim Reiben. Aus Benzin prächtige Quadern vom Schmelzp. 90°. Ausbeute 10 g. Trocknung: 2 Stunden in der Trockenpistole (Aceton).

0,2293 g Subst.: 0,7444 g CO_2, 0,1085 g H_2O.

$C_{19}H_{14}O$	Ber.	C 88,4	H 5,4
	Gef.	„ 88,5	„ 5,3.

Digitized by Google

VII. Einige Spaltungsreaktionen mittels Alkalimetallen.

Während die Zieglersche Methode der Ätherspaltungen mittels Alkalimetall beim Benzhydryl-methyläther, 1,1,4,4-Tetraphenyl-allyl-äthyl-äther und Diphenyl-benzyl-carbinol-methyläther bequem für uns wichtige Ausgangsmaterialien darstellen ließ, erreichten wir in einigen anderen Fällen mit solchen Spaltungen unser Ziel nicht, und zwar deshalb, weil dabei die eingetretenen Reaktionsverläufe anomal waren. Gerade wegen der Ungewöhnlichkeit dieser Reaktionsverläufe scheinen uns aber die von uns gemachten Beobachtungen für sich selbst mitteilenswert.

A. Spaltung des Benzophenon-dimethylacetals und des Benzpinakon-diphenyläthers.

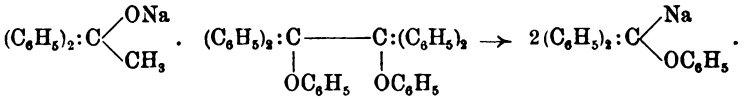
Ziegler und Thielmann haben für ihre Versuche durchweg die flüssige Kalium–Natriumlegierung angewandt. Wir haben gefunden, daß Natriumpulver genügend wirksam ist und infolge seiner erheblich einfacheren und sichereren Handhabung den Vorzug verdient. Vielleicht ist es auf diese Verschiedenheit der Arbeitsmethode zurückzuführen, daß wir bei Spaltungsversuchen am Benzophenon-dimethylacetal von Ziegler abweichende Resultate erhalten haben. Während Ziegler und Thielmann nämlich den Reaktionsverlauf:

$$(C_6H_5)_2{:}C\begin{matrix}OCH_3\\OCH_3\end{matrix} \xrightarrow{2K} CH_3OK + \underset{\text{I}}{(C_6H_5)_2{:}C\begin{matrix}OCH_3\\K\end{matrix}}\,; \qquad \underset{\text{II}}{(C_6H_5)_2{:}C\begin{matrix}OCH_3\\COOK\end{matrix}}$$

durch Isolierung der Methyläther-benzilsäure (II) aus dem Umsetzungsprodukt der alkaliorganischen Verbindung mit Kohlendioxyd aufklärten, haben wir festgestellt, daß als Hauptprodukt der Reaktion des genannten Acetals mit Natrium das Diphenyl-methylcarbinol isoliert werden kann, dessen Bildung nur so zu erklären ist. In dem primär tatsächlich entstehenden alkaliorganischen Produkt (gemäß I) tauscht — vielleicht infolge der starken Affinität des Natriums zum Sauerstoff — das Metall seinen Platz mit der Methylgruppe zu III

Digitized by Google

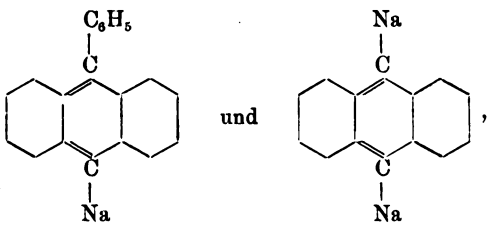
III IV V



Diese Annahme wurde gestützt durch Erfahrungen, die wir bei Spaltungsversuchen mit dem *Benzpinakon-diphenyläther* gemacht haben. Es war zu erwarten, daß dieser Körper als Derivat des Tetraphenyläthans (gemäß IV) in V gespalten wird. Wie der Versuch ergab, tritt aber auch hier ein Platzwechsel zwischen Natrium und Phenyl ein; das Reaktionsprodukt ist *Triphenylcarbinol.*

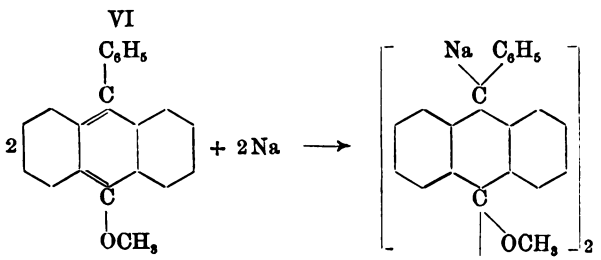
B. Versuche mit dem 9-Phenyl-10-methoxy- und mit dem 9,10-Dimethoxy-anthracen.

Aus besonderen Gründen beanspruchte die Alkalispaltung solcher Äther, deren Alkoxygruppe an ein Äthylen–Kohlenstoffatom gebunden war, unser Interesse. Solche Körper lagen in dem *9-Phenyl-10-methoxy-* (VI) und dem *9,10-Dimethoxy-anthracen* (VII) vor. Die Versuche verliefen nicht in der erwarteten Weise, d. h. unter Bildung von

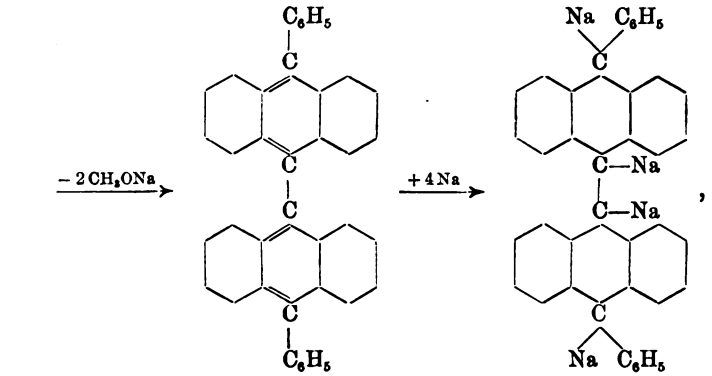


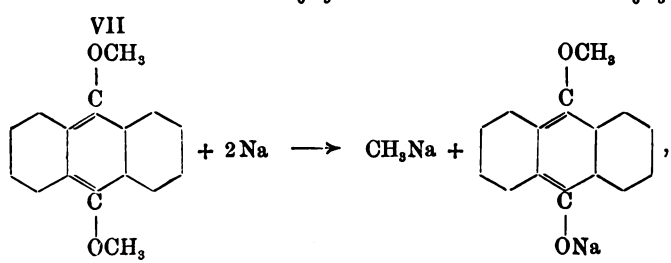
sondern nach den folgenden Reaktionsbildern:

VI



Digitized by Google





wie im experimentellen Teil ausführlich gezeigt wird. Auch hier also wie bei der Alkalieinwirkung auf *Bis-[β,β-diphenyl-vinyl]-quecksilber* (vgl. Bd. 463, S. 100 und 106) verhinderte eine Ausweichreaktion die Bildung einer Natrium-Vinyl-verbindung.

Versuche.

A.

Spaltung des Benzophenon-dimethylacetals und des Benzpinakon-diphenyläthers.

(Mitbearbeitet von Harry Willstädt.)

Einwirkung von Natrium auf Benzophenon-dimethylacetal. 5 g Acetal[1]) wurden 3 Wochen mit Natriumpulver — mit Lithiumschnitzeln verläuft die Reaktion analog — geschüttelt. So erhielten wir eine rotviolette Lösung von der Farbe des Benzophenon-dinatriums.

[1]) Darstellung nach Mackenzie, Soc. 69, 987 (1896).

Digitized by Google

Umsetzung mit Alkohol: Auf Zusatz von Alkohol ging die Farbe über Tiefgrün in Eigelb über. Aus dem Äther hinterblieb im Gang der üblichen Aufarbeitung ein Öl, das über Nacht zu blitzenden Nädelchen erstarrte. Diese wurden scharf abgesaugt und mit eiskaltem Äther gewaschen. Aus Petroläther dicke, vierseitige Prismen vom Schmelzp. 79—80°, die durch Analyse, Molekulargewichtsbestimmung (nach Rast) und Mischprobe als *Diphenyl-methyl-carbinol* erwiesen wurden.

0,1427, 0,0663 g Subst.: 0,4437, 0,2061 g CO_2 und 0,0886, 0,0421 g H_2O.

$C_{14}H_{14}O$ Ber. C 84,8 H 7,1
Gef. „ 84,8, 84,8 „ 6,9, 7,1.

0,0061 g Subst. in 0,0616 g Campher: Depression 19,2°.

$C_{14}H_{14}O$ Ber. 198 Gef. 206.

Umsetzung mit Kohlendioxyd: Die Einwirkung von Kohlendioxyd zeigte, daß Diphenyl-methyl-carbinol bzw. seine Natriumverbindung in der rotvioletten Reaktionslösung vorhanden sein mußte, da auch in diesem Fall das Hauptprodukt sich nach dem Ausschütteln der Reaktionsflüssigkeit mit Wasser im Äther befand und als das genannte Carbinol identifiziert wurde. Nur wenig metallorganische Substanz konnte vorhanden gewesen sein, da Zusatz von Säure nur einen geringen Niederschlag abschied. Dieser gab mit konz. Schwefelsäure die typische Benzilsäurereaktion: Im ersten Augenblick gelbbraune, dann blaustichig purpurrote Färbung. Der Niederschlag wurde mit Wasser ausgekocht, wobei an den Wänden ölige Tropfen zurückblieben, die beim Erkalten krystallin erstarrten und dann bei 102° schmolzen, also wohl Methyläther-benzilsäure waren. Diese konnte nur in einer dem von Ziegler und Thielmann beobachteten Verlauf gleichen Reaktion entstanden sein.

Das wäßrige Extrakt schied beim Erkalten kurze Prismen ab, die für sich und mit reiner Benzilsäure gemischt bei 150° schmolzen und demzufolge Benzilsäure waren. Das einzige metallorganische Produkt, aus dem letztere entstanden sein kann, ist das Benzophenondinatrium.

Digitized by Google

$$(C_6H_5)_2{:}C{:}(OCH_3)_2 \rightarrow CH_3.O.CH_3 + (C_6H_5)_2{:}CO \rightarrow (C_6H_5)_2{:}C\begin{matrix}Na\\ ONa\end{matrix}.$$

Daß in der Tat Benzophenon-dinatrium, wenn auch nur in minimaler Menge vorhanden war, zeigte auch die

Umsetzung mit Quecksilber: Dabei trat nämlich Entfärbung der rotvioletten Lösung zum Blau des Ketyls ein, was der auf S. 25 mitgeteilten Erfahrung entspricht, daß die Dinatriumverbindungen der Diarylketone an Quecksilber nur das am Kohlenstoff sitzende Alkaliatom abgeben. Isoliert werden konnte jedoch auch in diesem Falle (nach der Entfärbung mit Kohlendioxyd) ausschließlich das Diphenylmethylcarbinol.

Einwirkung von Natrium auf Benzpinakon-diphenyläther.

2 g Benzpinakon-diphenyläther[1]) (aus Benzol; Schmelzpunkt 223°, nachdem bei 195° unter Gelbfärbung Sinterung begonnen hatte) wurden 8 Tage mit Natrium geschüttelt. So erhielten wir eine rotstichig gelbe Lösung, in der ein Niederschlag von derselben Farbe suspendiert war. Auf Zusatz von Alkohol trat über eine bläuliche Zwischenstufe schnell Entfärbung ein. Die gelbe Farbe rührte fraglos von einem Nebenprodukt her, denn es konnte nur Triphenylcarbinol, und zwar auf folgende Weise isoliert werden: das aus dem Äther hinterbleibende gelbliche Öl erstarrte schnell und fast quantitativ zu blitzenden Krystallen. Diese wurden mit Benzin verrieben, abgesaugt und aus Benzin umkrystallisiert. Die erhaltenen Prismen schmolzen für sich und im Gemisch mit reinem Triphenylcarbinol bei 160°.

B.

Einwirkung von Natrium auf 9-Phenyl-10-methoxy-anthracen.

(Bearbeitet von Eugen Müller.)

Das Ausgangsmaterial wurde nach Barnett[2]) dargestellt. Es reagierte mit Natrium momentan unter Bildung

[1]) Das Präparat war nach Wieland, B. 44, 2550 (1911) aus Triphenylmethyl-peroxyd gewonnen. Es färbte Schwefelsäure in der Kälte überhaupt nicht, bei längerem Erhitzen schmutzigbraun, enthielt also kein Triphenylmethyl-peroxyd mehr.

[2]) Soc. 123, 2637 (1923).

Digitized by Google

einer dunkel olivgrünen Lösung. Nach 5 tägigem Schütteln wurde sie mit Alkohol zersetzt. Aus der ätherischen Flüssigkeit schied sich schnell ein fester, farbloser Körper ab, der aus Xylol oder Benzoesäure-äthylester in wohlausgebildeten prismatischen Täfelchen erhalten werden konnte. Aus der ätherischen Mutterlauge hinterblieb ein rotgelbes Öl, das beim Anreiben mit Essigester sofort zu dem eben beschriebenen Körper erstarrte. Die bei 260° schmelzende Substanz erwies sich als 9,9′,10,10′-Tetrahydro-10,10′-diphenyl-9,9′-bianthryl. Sie wurde zur Analyse 2 Stunden in der Trockenpistole (Anilin) getrocknet.

0,0876 g Subst.: 0,3041 g CO_2, 0,0486 g H_2O.

$C_{40}H_{30}$	Ber. C 94,1	H 5,9
	Gef. „ 94,7	„ 6,2.

Derselbe Körper wurde durch Natriumaddition an 10,10′-Diphenyl-9,9′-bianthryl[1]) und Zersetzen der schwarzgrünen Alkaliverbindung mit Alkohol erhalten, wodurch seine Konstitution bewiesen erscheint. Auch hier also werden wie beim Bianthryl ausnahmsweise 4 Atome Natrium pro Molekül aufgenommen.

Einwirkung von Natrium auf den Anthrahydrochinon-dimethyläther.

(Bearbeitet von Eugen Müller.)

Das Ausgangsmaterial wurde nach der Vorschrift von K. H. Meyer[2]) mit der Abänderung dargestellt, daß das Anthrachinon im Schmidlinkolben unter Stickstoff reduziert und dann in eine große (1,5 Liter) Stickstoffröhre dekantiert wurde, in der es mit dem $1^1/_2$ fachen der Theorie an Dimethylsulfat 4 Stunden lang geschüttelt wurde. Darauf wurde nochmals $^1/_2$ der schon angewandten Dimethylsulfatmenge zugesetzt und wieder 2 Stunden geschüttelt. Aus 20 g Anthrachinon wurden stets 8—10 g Dimethyläther erhalten.

Mit Natrium reagierte der Anthrahydrochinon-dimethyläther bestenfalls erst nach mehreren Tagen unter Bildung einer dunkelbraunen Lösung, aus der sich bald die Hauptmenge des Reaktionsproduktes als feines, gelbbraunes Pulver abschied. Bei der Umsetzung entstanden gasförmige Produkte,

[1]) A. a. O. [2]) A. 379, 71 (1911).

Digitized by Google

denn beim Öffnen der Röhren war stets Druck zu bemerken. Diese Beobachtung bestätigt die im theoretischen Teil gegebene Erklärung insofern, als Natriummethyl bekanntlich[1]) nach der Gleichung

$$CH_3Na + C_2H_5OC_2H_5 = C_2H_5ONa + CH_4 + C_2H_4$$

Äther zersetzt. Daß aber auch das andere Spaltstück, das Na-Salz des Monomethyläthers, entstanden war, zeigten die folgenden Reaktionen des erhaltenen Produktes.

Umsetzung mit Benzoylchlorid: Etwa 2 g von dem gelbbraunen Pulver wurden in einer Stickstoffröhre unter Stickstoff in verdünnter Natronlauge suspendiert. Dann wurde das Doppelte der Theorie an Benzoylchlorid zugesetzt und das Reaktionsgemisch 12 Stunden stehen gelassen. Dabei schied sich ein gelbbrauner Niederschlag aus, der abgesaugt, auf Ton getrocknet und zweimal aus Eisessig umkrystallisiert wurde. Prächtige, gelbbraune, glitzernde Blättchen vom Schmelzp. 226—227°. Wie durch diese Eigenschaften[2]) wurde auch durch die Analyse gezeigt, daß die *Benzoylverbindung* des *Anthrahydrochinon-monomethyläthers* vorlag.

0,0914 g Subst.: 0,2693 g CO_2, 0,0392 g H_2O.

$C_{22}H_{16}O_3$	Ber.	C 80,5	H 4,9
	Gef.	„ 80,4	„ 4,8.

Umsetzung mit Jod: Beim Zufügen von überschüssiger ätherischer Jodlösung zu der filtrierten braunen Lösung unseres Produktes erfolgte die Ausscheidung eines aus Natriumjodid und organischer Substanz bestehenden Niederschlages, der mit Xylol ausgekocht wurde. Aus dem Xylol krystallisierten nach dem Erkalten feine, langgestreckte Prismen von sechseckigem Grundriß. Diese schmolzen bei 236—238° unter Braunfärbung und Gasentwicklung und erwiesen sich durch diese Eigenschaften als *Dimethoxydianthron.*[2]) Aus der ätherischen Flüssigkeit konnte nur Anthrachinon erhalten werden. Beide Körper sind bereits von K. H. Meyer als leicht entstehende Oxydationsprodukte des Anthrahydrochinon-monomethyläthers beobachtet worden.

[1]) Schorigin, B. **43**, 1931 (1910).
[2]) K. H. Meyer, A. **379**, 69 (1911).

Digitized by Google

Wie hier auf die Natriumverbindung des Monomethyläthers, so wirkt nach den Angaben des genannten Forschers auch auf den freien Äther in alkoholischer Lösung Brom und Jod momentan oxydierend.

Die Spaltung hat also zwischen dem Äther-Sauerstoff und der Methylgruppe eingesetzt. Eine solche Reaktion steht nicht völlig analogielos da. Denn nach Versuchen von Schorigin[1]) wird — allerdings unter ganz extremen Bedingungen — Phenetol wenigstens zum Teil nach der Gleichung

$$C_6H_5.O.C_2H_5 \longrightarrow C_6H_5.ONa + C_2H_5Na$$

durch Alkali zerlegt.

[1]) B. 56, 176 (1922).

Digitized by Google

Die Konstitution des Cellulose-xanthogenates;

von *Th. Lieser.*

Mit 1 Figur im Text.

[Aus dem Chem.-Technischen Laboratorium der Techn. Hochschule München.]

(Eingelaufen am 27. April 1928.)

Die ungemein große wirtschaftliche Bedeutung, die sich der Viscoseprozeß in der Kunstseidenindustrie erworben hat, läßt auch die endgültige Klärung der wissenschaftlichen Grundlagen erwünscht erscheinen. Diese völlige Klarstellung der chemischen Seite der Viscosefabrikation ist bis heute trotz vieljähriger eifriger Bemühungen nicht erfolgt. Insbesondere besteht keine Klarheit über die Zusammensetzung des bei der Viscosereaktion primär entstehenden Cellulosederivates. Der Grund hierfür liegt in der Unmöglichkeit, das reine Cellulose-xanthogenat unmittelbar aus seinen Komponenten zu synthetisieren. Bei der üblichen Darstellung des Cellulose-xanthogenates aus Cellulose, Natronlauge und Schwefelkohlenstoff verlaufen neben der Bildung des Cellulosederivates eine Anzahl von Nebenreaktionen. Hauptsächlich die Umsetzung des Schwefelkohlenstoffs mit Natronlauge zu Trithiocarbonat und der weitere Zerfall dieser Verbindung haben eine Verunreinigung des eigentlichen Natrium-cellulose-dithiocarbonsäureesters mit schwefelhaltigen Produkten zur Folge, wodurch eine einfache Erkennung der Zusammensetzung des Celluloseabkömmlings zur Unmöglichkeit wird.

$$6\,NaOH + 3\,CS_2 \rightarrow 2\,Na_2CS_3 + Na_2CO_3 + 3\,H_2O\,,$$

$$Na_2CS_3 + 2\,H_2O \rightarrow H_2CS_3 + 2\,NaOH\,,$$

$$H_2CS_3 \rightarrow H_2S + CS_2\,.$$

$$\text{I}\quad \begin{matrix} & & O.C_6H_9O_4.NaOH \\ & \diagup & \\ C & = & S \\ & \diagdown & \\ & & S.Na \end{matrix}\quad .$$

Man ist daher vor Analyse des Cellulose-xanthogenates auf die Beseitigung der Verunreinigungen angewiesen, und man hat zu diesem Zweck mehrfach Reinigungsverfahren

Digitized by Google

ausgedacht. Cross und Bevan, die Entdecker des Cellulosexanthogenates, gaben auf Grund ihrer Reinigungsmethodik dem bei der Viscosereaktion primär entstehenden Xanthogenat die Formel I. Auf ein CS_2 entfallen also ein $C_6H_{10}O_5$ und zwei Na, davon eines in Form von NaOH additiv gebunden. Die Reinigungsmethode der englischen Forscher bestand darin, daß sie Viscose mittels Alkohol ausfällten, mittels Alkohol durchkneteten und trockneten. Indessen gelangten andere Autoren[1]) auf Grund der gleichen Methodik nicht zu denselben Resultaten, und es erscheint begreiflich, daß je nach den Ausfällungsbedingungen Produkte sehr wechselnder Zusammensetzung erhalten werden können. Verschiedene Autoren[2]) folgerten aus den schwankenden Ergebnissen der Reinigungsmethoden, sowie aus der Tatsache, daß man in der Praxis der Sulfidierung mit wesentlich weniger Schwefelkohlenstoff auskommt, als der Crosschen Theorie entspricht, daß stöchiometrische Verhältnisse bei der Viscosereaktion nicht herrschen, daß also je nach den Reaktionsbedingungen auf ein CS_2 ein bis mehrere Celluloseäquivalente C_6 ... kommen. Schließlich hat auch die Auffassung, die Viscosereaktion sei überhaupt kein chemischer, sondern ein rein kolloidchemischer Vorgang, Vertreter gefunden.[3])

Nachdem auch in dieser Arbeit erneut vergebens versucht worden war, das reine Cellulose-xanthogenat aus seinen Komponenten zu synthetisieren, wurde versucht, eine Methode zu schaffen, die es gestattet, alle Verunreinigungen des rohen Cellulose-xanthogenates zu beseitigen und zu einem analysenreinen einheitlichen Produkte zu gelangen. Die Reinigungsmethodik muß der Unbeständigkeit des Cellulose-xanthogenates, vor allem in Lösung, seiner Empfindlichkeit gegen Säuren, auch die schwächsten

---

[1]) Wolffenstein u. Öser, B. 56, 758 (1923); E. Heuser u. Schuster, Cellulosechemie 7, 17 (1926); Westhoff, Dissertation Hannover, 1911.

[2]) E. Berl u. Bitter, Cellulosechemie 7, 137 (1926).

[3]) Kita, Tomihisa u. Iwasaki, Ref. Cellulosechemie 6, 167 (1925); K. Leuchs, Ch. Z. 47, 801 (1923).

Digitized by Google

und schließlich dem kolloidalen Charakter des Celluloseabkömmlings Sorge tragen. Dementsprechend sollte die Reinigung des rohen *ungelösten* Faserxanthogenates erstrebt werden unter Vermeidung jeglicher Säureeinwirkung.

Behandelt man das faserförmige rohe Cellulose-xanthogenat mit reinem Äthylalkohol, so lassen sich die in die Fasern innig eingebetteten Verunreinigungen selbst bei stundenlanger Waschung nicht völlig in Lösung bringen. Ganz anders jedoch verhält sich der dem Wasser viel näher stehende *Methylalkohol.* Das Experiment ergab, daß absolutes reines Methanol imstande ist, bei wiederholter Einwirkung sämtliche durch Nebenreaktion entstandenen schwefelhaltigen Produkte, sowie die im Überschuß vorhandene Natronlauge leicht und völlig in Lösung zu bringen und dabei das Natrium-cellulose-dithiocarbonat bei geeigneter Einwirkungsdauer intakt zu lassen. Das primäre reine Natrium-cellulose-dithiocarbonat wird in der Faserform der ursprünglichen Baumwolle und in sehr schwach grünlich-gelber Färbung erhalten. Die zahlreichen Analysen des absolut trocknen reinen Xanthogenates ergaben, daß demselben die folgende Zusammensetzung zukommt:

$$\begin{matrix} & O.C_6H_9O_4.C_6H_{10}O_5 \\ C = & S \\ & S.Na \end{matrix}$$

15,1 Proc. S
5,45 „ Na
76,6 „ Cellulose

Die Analyse ergibt einen Natriumgehalt von 7 bis 7,5 Proc. Ob dieses Plus an Natron adsorptiv festgehalten oder als Rest einer Addition von NaOH an das Xanthogenat angesehen werden muß, läßt sich auf Grund der angewandten Reinigungsmethode nicht entscheiden. Die Fähigkeit zur Addition besitzt das Xanthogenat, wie später noch dargetan werden wird.

Gemäß der obigen Formel reagiert also nicht, wie von den Entdeckern der Verbindung angenommen, ein CS_2 mit ein $C_6H_{10}O_5$, sondern $C_{12}H_{20}O_{10}$ *reagiert wie eine Einheit mit einer Hydroxylgruppe.* Durch diese Befunde erfahren die Anschauungen Karrers und Viewegs, wonach der Alkalicellulose eine Molekülverbindung $(C_6H_{10}O_5)2.NaOH$ zugrunde liegt, eine beweiskräftige Stütze. Des weiteren erscheint

Digitized by Google

nunmehr das bis heutigen Tags in der Fachliteratur viel diskutierte Rätsel gelöst, weshalb man bei der Sulfidierung mit wesentlich weniger Schwefelkohlenstoff auskommt, als der Crosschen Theorie entspricht. Diese verlangt 47 Proc. der angewandten Menge Cellulose an Schwefelkohlenstoff, während man in der Praxis mit etwa 30—35 Proc. sulfidiert. Das reine Xanthogenat der obigen Zusammensetzung erfordert 23,5 Proc. Schwefelkohlenstoff, so daß fast ein Drittel des angewandten Schwefelkohlenstoffs für die unvermeidlichen Nebenreaktionen verbraucht wird.

Während also in das persulfidierte Natrium-cellulosexanthogenat nicht mehr als ein CS_2 pro zwei $C_6H_{10}O_5$ eingeführt werden kann, wenigstens nicht unter den normalen Mercerisierungsbedingungen, lassen mehrere der unten aufgeführten Versuche die auch theoretisch zu erwartende Wahrscheinlichkeit offen, daß je nach den Sulfidierungsbedingungen weniger als 1 Mol CS_2 mit 2 Mol $C_6H_{10}O_5$ in chemische Bindung tritt. Auch solche unvollständig sulfidierten Xanthogenate besitzen Löslichkeit in verdünnter Natronlauge, da die Viscosereaktion, wie aus dem Reifeprozeß der Viscose hervorgeht, von einem kolloid-dispersen Zerfall der Cellulose begleitet ist.[1])

Es erschien natürlich verlockend, die Eigenschaften des primären reinen Natrium-cellulose-dithiocarbonats zu studieren. Bemerkenswert ist zunächst, daß das reine Cellulose-xanthogenat wesentlich länger haltbar ist, als das rohe Xanthogenat, das seine Löslichkeit in etwa 14 Tagen einbüßt. Die Haltbarkeit der reinen Lösungen in Natronlauge steigt mit der Konzentration der Natronlauge bis zu 7 Proc., um von da ab wieder zu fallen. Diese Haltbarkeit als chemische Intaktheit angesehen, ist indes nur eine scheinbare. Reines Cellulose-xanthogenat, das in viel 7—8-proc. Lauge aufgelöst wurde, zeigt überhaupt keine Synhäresis im Laufe der Zeit. Aber die Cellulose des Systems erleidet eine Veränderung: sie geht in die alkalilösliche Form über, in die sogen. Cellulose A. Diese

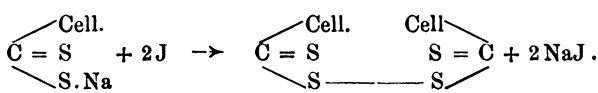
[1]) E. Berl u. Bitter, a. a. O.

Digitized by Google

zeigt nur ein sehr geringes Reduktionsvermögen gegen Fehlingsche Lösung. Der gleiche Übergang in Cellulose A findet statt, wenn das reine Cellulose-xanthogenat in absolut trocknem Zustand aufbewahrt wird. Dieser Übergang der negativen Cellulose in Cellulose A kann nur unter dem Einfluß des gebundenen Natriums erfolgen; ersetzt man dieses durch andere Metalle, so verändert sich die Cellulose nicht. Wir haben hier erstmalig einen Übergang von gewachsener Cellulose in ein kaum reduzierendes Spaltstück unter dem Einfluß von Alkali, während bisher dieser Übergang nur in saurem Medium bewirkt werden konnte. Nicht reduzierende Spaltstücke der Cellulose dürften, wie das kürzlich erneut hervorgehoben wurde[1]), von Bedeutung werden für die Erforschung der Konstitution der Cellulose.

Das reine Cellulose-xanthogenat wurde verschiedenen Bewirkungen unterworfen, um seine Natur endgültig zu beweisen.

Schon Cross und Bevan vermuteten, daß Viscose nach Ansäuern mit Essigsäure mit Jod reagiere unter Bildung eines Disulfids:



Nachdem hier das reine Cellulose-xanthogenat zur Verfügung stand, konnte das hypothetische Disulfid leicht in analysenreinem Zustand erhalten werden. Es entsteht bei der Behandlung des Xanthogenates mit Jod schnell und quantitativ, wobei wieder — ein interessantes Beispiel einer topochemischen Reaktion — die Faserform der Baumwolle erhalten bleibt. Das Disulfid stellt einen schwach gelb gefärbten, in allen Lösungsmitteln unlöslichen beständigen Körper dar. Durch Natrium-amalgam läßt sich das Disulfid wieder in das Natrium-cellulose-xanthogenat zurückverwandeln.

Die Stellung des Natriums im Cellulose-xanthogenat

[1]) K. Freudenberg u. Braun, A. 460, 288 (1928).

Digitized by Google

wird weiter bewiesen durch leichte Austauschmöglichkeit durch Radikale und andere Metalle. Zahlreiche Versuche, das Natrium durch Alkyl zu ersetzen, führten nicht zum vollen Erfolg. Dimethylsulfat ist zur Methylierung ungeeignet. Läßt man Jodmethyl in alkoholischer Lösung auf das Faserxanthogenat einwirken, so tritt fast augenblicklich Reaktion auf. Im Reaktionsprodukt ist jedoch nur etwa $^1/_4$ des theoretischen Methylgehaltes enthalten, während gleichzeitig der Schwefelgehalt um $^1/_3$ gesunken ist und kaum noch Natrium vorhanden ist. Man muß also eine Konkurrenz der verschienenen Reaktionen annehmen, eine teilweise Methylierung, eine teilweise Disulfidbildung und eine teilweise Hydrolyse. Letztere findet auch bei Einwirkung von Benzylchlorid auf Xanthogenat statt, so daß auch die Benzylierung nicht zu einem einheitlichen Produkt führt.

Die Bemühungen, das Natrium des Cellulose-xanthogenates durch andere Metalle zu ersetzen, waren in vielen Fällen erfolgreich. Es wurde meist so verfahren, daß auf das absolut trockne reine Cellulose-xanthogenat neutrale Metallsalzlösungen, gewöhnlich in konz. Form, gegeben wurden, wobei in wenigen Minuten die entsprechenden Metall-cellulose-xanthogenate sich bilden. Die Reaktionen erfolgen wieder unter Beibehaltung der Faserstruktur. Die natürliche Färbung aller Schwermetallsalze des Cellulose-xanthogenates ist schwach gelb. Bei solchen Metallsalzen, die mit Natriumhydroxyd, das, wie erwähnt, noch zu etwa 2 Proc. im reinen Cellulose-xanthogenat vorhanden ist, gefärbte Hydroxyde ergeben, wird die schwach gelbe Färbung verdeckt durch die Farbe des Hydroxyds. Entsprechend der Wertigkeit der Metalle sind ein oder mehrere Xanthogenatreste mit dem Metallatom verbunden.

Interessanterweise läßt sich das Ferrisalz des Cellulose-xanthogenates mittels Ferrisulfat nicht darstellen. Es tritt nur sehr wenig Eisen in das Xanthogenat ein, während zur Hauptsache, ähnlich der Oxydation mit Jod, Disulfidbildung erfolgt. Ganz anders wie die übrigen Schwermetalle verhält sich Quecksilber. Läßt man gesättigte

Digitized by Google

Mercurichloridlösung auf das reine Cellulose-xanthogenat einwirken, so werden zwar 2 Natriumatome durch Quecksilber ersetzt unter Zusammentritt zweier Xanthogenatreste, aber gleichzeitig werden noch mindestens $2HgCl_2$ addiert. Hierin muß eine Neigung des Cellulose-xanthogenates zu Additionen gesehen werden. Das faserförmige Quecksilber^{II}-cellulose-xanthogenat stellt einen gelblichen Körper dar, der sich am Lichte schnell dunkel färbt.

Die Bemühungen, das zur Xanthogenatbildung fähige Hydroxyl der Cellulose zu ermitteln, waren bisher ohne Erfolg; diese Versuche werden fortgesetzt.

Beschreibung der Versuche.

Darstellung chemisch reiner Cellulose: Ungebleichtes Baumwollgarn wurde mit 0,1 n-wäßriger Chlordioxydlösung 24 Stunden in einer braunen Pulverflasche behandelt, abfiltriert, mit Wasser gewaschen und 2 Stunden mit 1-proc. Natronlauge in der Wärme unter Luftabschluß digeriert. Es wurde abfiltriert, gewaschen und die Chlordioxyd- und Natronbehandlung wiederholt. Die gründlich ausgewaschene und bei 105° getrocknete Baumwollcellulose zeigte eine Kupferzahl von 0,08 und einen Aschegehalt von 0,002 Proc.

Mercerisierlauge: Carbonatfreie Lauge von 18,0 Gewichtsprocent aus Natriumhydroxyd aus Natrium (Kahlbaum).

Darstellung des reinen Natrium-cellulose-dithiocarbonates.

0,766 g absolut trockne Cellulose wird in einer kleinen Pulverflasche mit Glasstopfen 2 Stunden mit 18,0-proc. Natronlauge mercerisiert, auf einer sehr kleinen Nutsche und zwischen Filtrierpapier abgepreßt, mittels 2 Pinzetten schnell in einzelne Fäden zerzupft und in eine 50-ccm-Pulverflasche mit gut eingeschliffenem Stöpsel gegeben. Es werden 0,56 ccm CS_2 zugefügt und über Nacht bei etwa 11—13° etwa 15 Stunden stehen gelassen. Am folgenden Morgen wird die orangefarbene zusammengesunkene Masse in der Pulverflasche mit je 30—40 ccm absolutem reinen Methanol mehrmals von Hand geschüttelt unter jeweiligem Abfiltrieren auf einer passenden Nutsche. Das stark quellende und zusammenfilzende Faserxanthogenat wird mittels eines Porzellanlöffels stets quantitativ in die Flasche zurückgebracht. Die Reinigung wird so oft wiederholt, bis das in der Saugflasche befindliche Filtrat vollkommen farblos geworden ist. Dies ist bei der oben beschriebenen Sulfidierungsart in 15—20 Minuten nach 5 maliger Reinigung mit je 30—40 ccm Methanol der Fall. Die Beurteilung der Farblosigkeit erfolgt in Durchsicht einer dicken Schicht

Digitized by Google

in der Saugflasche, wobei natürlich die vorhergehenden Filtrate entfernt und die Flasche gereinigt sein muß. Das Faserxanthogenat wird bereits bei der 2. bis 3. Behandlung mit Methanol schwach grünlichgelb, und die gefärbten Verunreinigungen der letzten Filtrate entstammen dem Innern der Fasern. Bisweilen filtrieren die letzten Behandlungen schlecht durch das wiederholt verwendete Filter. Man erneuert dann das Filter oder nimmt erforderlichenfalls ein etwas größeres. Nach beendeter Reinigung wird das dem Xanthogenat anhaftende Methanol in der Pulverflasche durch Äther verdrängt unter häufigem Dekantieren durch eine weitporige Schottnutsche. Nach 1—2 Stunden wird das Xanthogenat schnell in ein hohes Wägeglas gegeben und dieses in einen starkwandigen Zylinder gestellt. Der Zylinder wird mit einem Gummistopfen verschlossen. Durch diesen führen zwei Glasröhren, deren eine unmittelbar unter dem Stopfen endet, und deren andere bis auf den Boden des Wägeglases führt. Das Xanthogenat wird unter langsamem Zuführen absolut getrockneter Luft bei gewöhnlicher Temperatur im Vakuum getrocknet. Nach etwa 2—3 Stunden ist annähernd konstantes Gewicht von 1,03 g erreicht. Das Xanthogenat wird in 2 oder 4 gleiche Teile geteilt und diese zur Analyse gebracht. Das Natrium wird bestimmt als Na_2SO_4 durch Veraschung des Xanthogenates mit Schwefelsäure, oder auch nach Zersetzung des Xanthogenates mit n-Schwefelsäure in der Wärme durch Rücktitration mit n-Natronlauge. Zur Bestimmung des Schwefels wird das Xanthogenat in 4-proc. Natronlauge aufgelöst, was mehrere Stunden erfordert, mit so viel Brom versetzt, daß die Lösung goldgelb ist und dann auf dem Wasserbad einige Minuten erhitzt. Es wird mit verdünnter Salzsäure angesäuert bis zur Dunkelrotfärbung und das überschüssige Brom durch Kochen verjagt. Die gebildete Schwefelsäure wird in üblicher Weise mit Chlorbarium gefällt. Bei genauer Innehaltung der oben gegebenen Vorschrift schwanken die Analysenergebnisse um etwa ± 0,6 Proc. Die Durchschnittsanalyse von 10 wie oben beschrieben hergestellten Xanthogenatpräparaten ergab, bezogen auf ein Gewicht von 1,000 g:

76,6 Proc. Cellulose; 14,8 Proc. Schwefel; 7,42 Proc. Natrium.

Beständigkeit des reinen Natrium-cellulose-dithiocarbonats gegen Methanol.

0,766 g Cellulose wurden, wie oben beschrieben, mercerisiert und sulfidiert. Das Rohxanthogenat wurde bis zur völligen Farblosigkeit mit Methanol gereinigt, wozu 16 (19) Minuten erforderlich waren. Es wurde weitere 32 (38) Minuten mit Methanol in 3 Portionen behandelt und der Alkohol wie oben durch Äther verdrängt. Nach Trocknung betrug das Gewicht des Xanthogenates

0,990 (0,992), 0,495 (0,496) g Subst.: 0,100 (0,097) g Na_2SO_4 entspr. 6,48 (6,27) Proc. n-Na. — 0,495 (0,496) g Subst.: 0,443 (0,441) g $BaSO_4$ entspr. 12,2 (12,2) Proc. S.

Digitized by Google

Verschiedenartige Sulfidierung.

In der folgenden Tabelle sind die Ergebnisse von Versuchen, in denen die Sulfidierungsbedingungen hinsichtlich angewandter Schwefelkohlenstoffmenge, Temperatur und Sulfidierungszeit variiert wurden, niedergelegt. Die Reinigung der rohen Xanthogenate wurde stets dann unterbrochen, wenn das Filtrat vollkommen farblos geworden war. Die Analysen sind stets auf das theoretische Xanthogenatgewicht 1,000 g bezogen. Angewandt je 0,776 g Cellulose.

Nr.	Sulfidierung			Reinigung		Gew. des Xanth.	Gew. der Einwage	Gef. S als $BaSO_4$	Gef. Na als Na_2SO_4	% S	% Na
	ccm CS_2	Temp. (°)	Zeit (Std.)	Zahl der Wasch.	Zeit (Min.)	g	g				
1	0,56	15 18	14 3	8	30	1,027	0,513	0,553	0,120	15,2	7,8
2	0,56	22	15	7	45	1,050	0,525	0,564	0,124	15,5	8,0
3	0,56	18	28	8	50	1,058	0,529	0,572	0,126	15,7	8,2
4	0,56	17	6	3	8	1,040	0,520	0,481	0,128	13,2	8,3
5	0,28	17	6	4	9	1,035	0,517	0,517	0,119	14,2	7,7
6	0,28	0—10 18	14 4	4	9	1,032	0,516	0,535	0,125	14,7	8,1
7	0,28	17	8	4	11	1,028	0,514	0,495	0,120	13,6	7,8
8	0,28	14	17	5	12	1,046	0,523	0,562	0,123	15,4	8,0

Bemerkungen: Zu 2. Xanthat dunkelrotbraun, mit Methanol nicht quellend und schwer filtrierend. Zu 3. Große Filtrierschwierigkeiten. Zu 4. Xanthat mit Methanol gut quellend. Zu 6. Xanthat mit Methanol etwas quellend. Zu 8. Xanthat schwach orange, mit Methanol nicht quellend.

Versuche, das reine Cellulose-xanthogenat aus seinen Komponenten zu synthetisieren.

1. 0,766 g Baumwollcellulose wurden wie üblich in Alkalicellulose übergeführt und diese in einem kontinuierlichen Wäscher[1]) mit absolutem Äthylalkohol 1 Stunde ausgewaschen. Der Alkohol wurde durch Äther verdrängt und im Vakuum bei Zimmertemperatur unter Ausschluß von Kohlensäure getrocknet. Es wurde in zwei gleiche Teile geteilt und in der einen Hälfte der Natrongehalt durch Titration

[1]) Rassow u. Wadewitz, J. pr. **106**, 266 (1923).

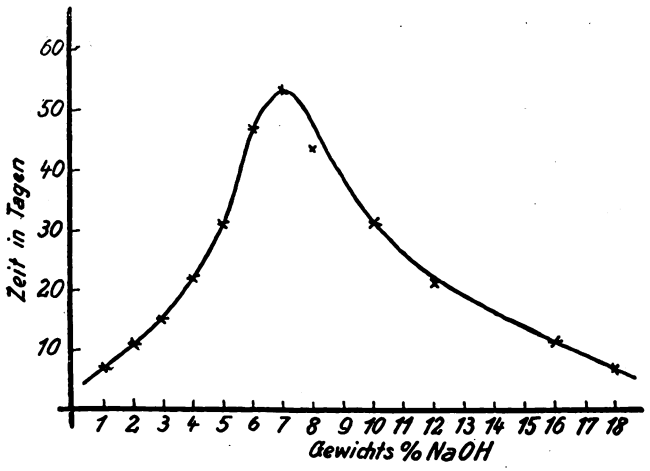
Digitized by Google

mit n-H_2SO_4 bestimmt. Es wurden verbraucht 1,25 ccm n-H_2SO_4, entspr. 1,0 g NaOH gleich etwa 13 Proc. NaOH. Die andere Hälfte wurde mit Schwefelkohlenstoff versetzt und 12 Stunden sulfidiert. Es trat keine Löslichkeit ein.

2. 3,766 g Cellulose wurden wie üblich mercerisiert und die Alkalicellulose zweimal während einiger Minuten mit Alkohol in einer Pulverflasche geschüttelt. Der Alkohol wurde durch Äther verdrängt und weiter wie vorhin verfahren. Die eine Hälfte der getrockneten Alkalicellulose verbrauchte 1,75 ccm n-H_2SO_4, entspr. 18,3 Proc. NaOH. In der anderen Hälfte trat nach Zusatz von Schwefelkohlenstoff keine Löslichkeit ein.

Synhärese reiner Xanthogenatlösungen in Natronlauge.

0,766 g Baumwollcellulose wurde nach der oben gegebenen Vorschrift in reines Xanthogenat übergeführt und dieses zu einer 7-proc. Lösung in 14,3 ccm carbonatfreier Natronlauge steigender Konzentration gelöst. Die Lösungen wurden bei 20° im Dunkeln in luftdicht geschlossenen Pulverflaschen aufbewahrt, wobei die anfänglich schwach gelbe Färbung sich allmählich nach Orange vertiefte. Als Koagulationsbeginn wurde derjenige Tag angenommen, an dem die Xanthogenatlösung bei Umkehren des Gefäßes unbeweglich blieb. Die Abhängigkeit dieses Zeitpunktes von der Konzentration der Lauge ist aus dem folgenden Kurvenbild ersichtlich.



Digitized by Google

Veränderung des reinen Cellulose-xanthogenates in Lösung.

1,00 g reines Cellulose-xanthogenat wurde in 100 ccm 8-proc. Natronlauge gelöst. Es trat innerhalb einer Beobachtungszeit von 11 Monaten keine Synhärese ein. Nach 30 Tagen wurde ein Teil durch Mineralsäure gefällt. Die regenerierte Cellulose war noch feucht in 8-proc. Natronlauge spielend löslich, nach Trocknung mit Alkohol und Äther nur mehr quellend. Die Kupferzahl nach Schwalbe-Hägglund betrug 4,4.

Veränderung des reinen, absolut trocknen Cellulose-xanthogenates.

Reines Cellulose-xanthogenat wurde in absolut trocknem Zustand aufbewahrt. Die Farbe wurde allmählich schmutziggelb. Nach 70 Tagen war das Xanthogenat noch wasserlöslich; die regenerierte Cellulose löste sich größtenteils in 8-proc. Natronlauge. Nach 120 Tagen war das Xanthogenat wasserunlöslich, jedoch noch löslich in 4-proc. Natronlauge. Die regenerierte Cellulose war in 8-proc. Natronlauge spielend löslich. Die Kupferzahl betrug 3,5.

Darstellung des Disulfids.

0,766 g Baumwollcellulose werden nach der obigen Vorschrift in Xanthogenat übergeführt. Nach der Reinigung mit Methanol wird zweimal in Äther eingelegt und das ätherfeuchte Xanthogenat mit 40 ccm wäßriger $^n/_{10}$-Jodlösung auf einmal übergossen und in einer Pulverflasche von Hand oder mit der Maschine geschüttelt bis zur völligen Beendigung der Reaktion, was meist in $^1/_2$—1 Stunde der Fall ist. Es werden etwa 34 ccm $^n/_{10}$-Jodlösung verbraucht. Das Disulfid wird abfiltriert, mit Wasser während 10 Min. gewaschen und zur Beseitigung der schwer auswaschbaren absorbierten Jodreste in 200 ccm $^n/_{500}$-As_2O_3-Lösung behandelt. Nach 10—20 Minuten ist ein sehr schwach gelber Farbton erreicht und es wird gründlich durch häufig wiederholtes Schütteln in einer 250 ccm Pulverflasche mit Wasser gewaschen. Darauf wird das Wasser durch häufiges Einlegen in Alkohol verdrängt und dieser durch Äther. Schließlich wird im Vakuum bei wenig erhöhter Tempertaur getrocknet.

Digitized by Google

Das theoretische Gewicht des Disulfids von 0,945 g bei Anwendung von 0,766 g Cellulose wird wie das theoretische Gewicht des Xanthogenates nicht ganz erreicht, da sich die letzten Reste des Mediums aus dem Kolloid schwer entfernen lassen. Die Analysen werden stets auf das theoretische Gewicht 0,945 g bezogen. Als Mittel einer großen Anzahl von Analysen wurden erhalten: 0,980 g Disulfid.

0,245 g Subst.: 0,253 g $BaSO_4$ entspr. 14,72 Proc. S. — 0,245 g Subst.: 0,000 g Na_2SO_4 entspr. 0,0 g Na.

Versuche, das Natrium des Xanthogenates durch Methyl zu ersetzen.

$H_3C.S.(S):C.O.C_6H_9O_4.C_6H_{10}O_5$ = 3,62 Proc. CH_3, 15,4 Proc. S; Gewicht ausgehend von 1,000 g Xanthogenat 0,980 g.

Die Methylierungsversuche mittels Dimethylsulfat hatten sämtlich weitgehende Abspaltung von Sulfocarbonatgruppe zur Folge, auch wenn sorgfältig saure Reaktion vermieden wurde.

Bei den zahlreichen Versuchen zur Ersetzung des Natriums durch Behandlung mit Jodmethyl wurde das günstigste Resultat bei folgendem Verfahren erzielt.

0,766 g Cellulose wurden wie üblich in Xanthogenat übergeführt und nach der Reinigung desselben der Methylalkohol durch Äthylalkohol verdrängt. Das in einer kleinen Pulverflasche befindliche Xanthogenat wurde mit einem Gemisch von 1,76 ccm JCH in 20 ccm 80-proc. Alkohol versetzt und während 7 Minuten geschüttelt. Nach wenigen Augenblicken schon trat Änderung der Beschaffenheit und Farblosigkeit auf. Es wurde innerhalb 25 Minuten wiederholt mit Alkohol gewaschen und dieser durch Äther verdrängt. Das Gewicht des getrockneten Produkts betrug 0,988 g.

0,494 g Subst.: 0,394 g $BaSO_4$ entspr. 10,6 Proc. S. — 0,198 g Subst.: 0,0010 g Na_2SO_4 entspr. 0,16 Proc. Na. — 0,198 g Subst. verbrauchten 1,4 ccm $^n/_{10}$-$AgNO_3$, entspr. 0,83 Proc. CH_3 (nach der Methode von Kirpal u. Bühn).

Darstellung von Metall–Cellulose-xanthogenaten.

0,766 g Cellulose wurden wie oben beschrieben in Xanthogenat übergeführt und gereinigt. Das getrocknete Faser-Xanthogenat wurde in eine kleine Pulverflasche gegeben, und mit vollkommen neutraler Metallsalzlösung behandelt. Es wurde jeweils nach 5 Minuten abfiltriert und so lange mit Wasser gewaschen, bis im Filtrat Metallsalz nicht mehr oder nur in Spuren nachzuweisen war. Dann wurde mit Alkohol und Äther im Vakuum getrocknet.

Digitized by Google

Die Analysen wurden auf das theoretische Gewicht der Schwermetall-Cellulose-xanthogenate bezogen. Die $CuCl_2$-Lösung kam dreimal erneut zur Einwirkung.

Angew. Metallsalz	Farbe des Xanthog.	Gewicht in g		Einwage g	Gef. S als $BaSO_4$ g	Gef. Metall als g	Proc. S		Proc. Metall	
		Ber.	Gef.				Ber.	Gef.	Ber.	Gef.
10 $CdNO_3$ in 30 ccm H_2O	Schwach gelb	1,077	1,150	0,575	0,558	$CdSO_4$ 0,148	14,05	14,2	12,34	14,8
Konz. $ZnSO_4$	Fast farblos	1,024	1,080	0,540	0,440	ZnO 0,050	14,8	11,8	7,58	7,85
15 $NiSO_4$	Dunkelbraun	1,012	1,096	0,548	0,515	NiO 0,047	14,95	14,0	6,85	7,3
Gesätt. $CuCl_2$	Dunkelbraun	1,095	1,142	0,571	0,515	CuO 0,100	13,8	14,3	13,74	14,6
10 $CrCl_3$ Hydr.	Dunkelgrün	0,987	1,046	0,523	0,475	Cr_2O_3 0,034	15,37	13,2	4,16	4,7
Gesätt. $FeSO_4$	Schwarzbraun	1,011	1,102	0,551	0,520	Fe_2O_3 0,056	15,0	14,1	6,53	7,75
Verd. $FeCl_3$	Dunkelbraun	0,989	0,998	0,499	0,521	Fe_2O_3 0,0091	15,3	14,5	4,45	1,29

Einwirkung von Mercurichlorid auf Cellulose-xanthogenat.

0,766 g Cellulose wurden in reines Xanthogenat übergeführt und mit je 40 ccm gesättigter Mercurichloridlösung zweimal 5 Minuten behandelt. Es wurde abfiltriert und mit Wasser so lange gewaschen, bis im Filtrat mit H_2S nur eine geringe Trübung entstand. Darauf wurde mit Alkohol und Äther und im Vakuum getrocknet bis zur annähernden Konstanz. Gewicht 2,290 g.

0,573 g Subst.: 0,273 g $BaSO_3$ entspr. 8,21 Proc. S. — Im Filtrat Hg bestimmt als HgS gef. 0,335 g, entspr. 61,3 Proc. Hg, bezogen auf das theoretische Gewicht.

Gewicht von 1,000 g Xanthogenat ausgehend: 1,826 g.
Ber. für Xanthog. + $2HgCl_2$: S 8,32 Hg 39.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft, mit deren Unterstützung die vorstehende Experimentaluntersuchung ausgeführt wurde, sei auch an dieser Stelle der ergebenste Dank ausgesprochen.

Digitized by Google

Der Anteil der Hexose-monophosphate am enzymatischen Zuckerabbau;

von *Hans v. Euler* und *Karl Myrbäck.*

Mit 3 Figuren im Text.

[Aus dem Biochemischen Institut der Universität Stockholm.]

(Eingelaufen am 27. April 1928.)

Nachdem L. Iwanoff die Mitwirkung der anorganischen Phosphate an der CO_2-Entwicklung durch Trockenhefe entdeckt hatte, wurde durch die Arbeiten von Harden und Young[1]) die wesentliche Bedeutung der Phosphate für den Gärungsvorgang erkannt, und die spezielle Auffassung dieser Forscher über diese Phosphatwirkung erhielt einen präzisen Ausdruck in der von ihnen aufgestellten Gärungsgleichung, in welcher das Hexose-di-phosphat als Zwischenprodukt fungiert. Nachdem die Meinungen über die Zugehörigkeit der Phosphorylierung zu der Gesamtheit der Gärungsreaktionen geteilt waren, dürfte nunmehr der Umstand, daß die Bildung von Phosphorsäureestern am Zuckerabbau beteiligt ist, von keiner Seite mehr angezweifelt werden.

Harden und Young, welche die Di-phosphatbildung als eine wirkliche Teilreaktion der Gärung bezeichnet hatten, für welche die Mitwirkung einer Co-Enzymase notwendig ist[2]), fanden, daß zwischen der Phosphorylierung und der Kohlensäureentwicklung eine Parallelität besteht, die nicht als zufällig betrachtet werden konnte. Die Hardensche Auffassung wurde bald durch eine rasch steigende Zahl neuer Tatsachen gestützt. Zunächst fanden Euler und D. Johansson[3]), daß auch bei lebender Hefe der Verlauf von Bildung organischen Phosphates und CO_2-Entwicklung, in großen Zügen wenigstens, der Harden-Youngschen Theorie entspricht. Daß das Co-Enzym der Gärung (die

[1]) Jl. Physiol. 32, 12. November 1904.
[2]) Proc. Chem. Soc. 21, 189 (1905).
[3]) H. 85, 192 (1913).

Digitized by Google

Co-Zymase) auch für die Bildung des Di-phosphates unentbehrlich ist, konnten wir vor etwa 4 Jahren zeigen.[1])

Es herrscht ohne Zweifel genaue Parallelität zwischen Kohlensäureentwicklung und Di-phosphatbildung. Dagegen wollen wir schon hier betonen, daß eine solche Parallelität zwischen Kohlensäureentwicklung und Gesamtphosphorylierung nicht oder wenigstens nicht immer zu erwarten ist. Die Hexose-di-phosphorsäure ist nämlich nicht der einzige Phosphorsäureester, der während der Gärung gebildet wird, vielmehr ist durch die Arbeiten von Harden und Robison und besonders von Robison und seinen Mitarbeitern die Bedeutung der Hexose-monophosphate an der Gärung erkannt worden.

In unserer oben zitierten Arbeit, wie in vielen späteren, haben wir hervorgehoben, daß unsere Feststellung von der Unentbehrlichkeit der Co-Zymase für die Di-phosphatbildung nicht notwendig bedeuten mußte, daß die Co-Zymase die Veresterung direkt aktiviert, noch weniger, daß sie als ein Co-Enzym einer synthetisch wirkenden Phosphat-esterase betrachtet werden konnte. Den von verschiedenen Seiten (u. a. von Meyerhof) gemachten Versuchen, die Co-Zymase als Co-Phosphatese aufzufassen und demgemäß zu kennzeichnen, sind wir deshalb immer abwartend und zweifelnd gegenübergestanden und wir konnten sie schließlich als irrig beweisen. Nachdem nämlich Myrbäck und Jacobi[2]) die Existenz eines Co-Enzyms der Aldehydmutase bewiesen hatten, konnten wir zeigen[3]), daß die Co-Zymase für die enzymatische Dismutation der Aldehyde das unentbehrliche Co-Enzym ist. Aus der Annahme, daß die Co-Zymase bei der Gärung, und zwar bei den ersten Stufen, auf dem Wege von 2 Mol. Zucker zu 1 Mol. Di-phosphat und einem in Kohlensäure und Alkohol zerfallenden Molekül dieselbe Auf-

---

[1]) Euler u. Myrbäck, H. **139**, 15 (1924). Auf die Beweise für die Notwendigkeit der Co-Zymase als spezifischen Aktivator der Gärungsreaktion wird der eine von uns (K. M.) in Erwiderung neuerer nicht sachgemäßer Bemerkungen von Kostytschew, Kluyver u. a. zurückkommen.

[2]) H. **161**, 245 (1926). [3]) H. **165**, 28 (1927).

Digitized by Google

gabe hat wie bei der Cannizzaroschen Aldehydmutation, folgte eine Möglichkeit, die Hardensche Gärungsgleichung[1])

$$2\,C_6H_{12}O_6 + 2\,Na_2HPO_4 = 2\,CO_2 + 2\,C_2H_5OH + 2\,H_2O + C_6H_{10}O_4(PO_4Na_2)_2$$

zu verstehen. Nach unserer Auffassung[2]) tritt nämlich zwischen zwei (zuerst veränderten) Glucosemolekülen eine mutationsartige Reaktion ein, wobei von den zwei Reaktionsprodukten das eine als Hexose-di-phosphat gefaßt werden kann, das andere aber unter dem Einfluß der weiteren Teilenzyme der Zymase zerfällt, um schließlich Alkohol und Kohlensäure zu geben. Daß die Mutation nicht zwischen zwei unveränderten Glucosemolekülen eintritt, ist schon aus dem Grunde unwahrscheinlich, daß ja die Hexosen keine gewöhnlichen Aldehyde bzw. Ketone mit freier CO-Gruppe wie Acetaldehyd oder Aceton sind. Außerdem zeigen die Gärungskurven, daß vor der Di-phosphatbildung mit der begleitenden Kohlensäureentwicklung eine primäre Veränderung der gärfähigen Zucker stattfindet.

Es erhebt sich also die Frage: Welche Moleküle sind es, zwischen denen die besprochene Mutation eintritt? Die Reaktion, durch welche diese Moleküle aus den gärfähigen Hexosen gebildet werden, dürfte die erste Stufe der Gärung sein. Wir frugen uns natürlich zunächst, ob nicht möglicherweise schon aus gärenden Lösungen ein Produkt isoliert worden war, das die gesuchte Molekülart darstellte. Unser besonderes Interesse erweckte die von Harden und Robison[3]) isolierte Hexose-mono-phosphorsäure. Durch Versuche über die enzymatische Spaltung dieses Esters wurde Robison[4]) zu der Ansicht geführt, daß die Mono-phosphorsäure bei der Gärung nicht aus dem Di-phosphat durch Hydrolyse entsteht. Er sprach die Vermutung aus, daß das Mono-phosphat ein Zwischenprodukt bei der Bildung des Di-phosphates sei. Die vergleichenden Untersuchungen über die Vergärung des Robisonschen Mono-phosphates

[1]) Vgl. Harden, Alcoholic Fermentation, 3. Ed. London 1923.
[2]) Sv. Vet. Akad. Arkiv f. kemi 9, Nr. 49 (1928).
[3]) Proc. Chem. Soc. 30, 16 (1914).
[4]) Bio. Jl. 16, 809 (1922)

Digitized by Google

und die der Glucose führten zum Ergebnis, daß beide mit etwa derselben Geschwindigkeit vergoren wurden, und zwar, was schon Robison andeutet und wir in späteren Versuchen fanden, mit derselben charakteristischen Gärkurve.[1]) Die Gärung ist anfangs sehr stark, wenn aber etwa die Hälfte der maximalen Kohlensäuremenge entwickelt worden ist, fällt die Gärungsgeschwindigkeit plötzlich auf einen viel kleineren Wert. Dieser Knick in der Kurve entspricht zweifelsohne dem Punkt, wo aller Zucker bzw. alles Monophosphat in Di-phosphat umgewandelt worden ist. Diese und eine große Zahl älterer Versuche aus diesem Laboratorium stützen also die Annahme, daß das Robisonsche Mono-phosphat ein Zwischenprodukt bei der Bildung des Di-phosphates ist, daß das Mono-phosphat also das erste Umwandlungsprodukt des gärenden Zuckers ausmacht, und daß die oben besprochene Mutation zwischen 2 Mol. Monophosphat eintritt, wobei 1 Mol. Di-phosphat und ein phosphorfreies, zerfallendes Molekül gebildet werden. Die Co-Zymase ist bei der Mutation beteiligt, sie ist eine Co-Mutase. Daß sie außerdem die eigentliche Phosphorylierung aktiviert, ist an und für sich unwahrscheinlich, neue Versuche aus diesem Laboratorium (vgl. unten) zeigen unzweideutig, daß die Mono-phosphatbildung ohne die Co-Zymase verläuft.

Die Phosphorylierung des Zuckers zum Mono-phosphat ist die erste Umwandlung des Zuckers, und zwar müssen alle Zuckermoleküle die Mono-phosphat-Stufe durchlaufen. Die Di-phosphat-Stufe umfaßt dagegen nur die Hälfte der Zuckermoleküle und das Di-phosphat ist kein eigentliches Zwischenprodukt. Das Di-phosphat wird aus dem Monophosphat durch Mutation gebildet, nur um das zweite phosphorfreie Reaktionsprodukt in eine für den weiteren Zerfall geeignete Konstitution bzw. in einen geeigneten Energiezustand überzuführen.[2]) Die Bildung des Di-phosphates ist von einer Gärung (CO_2-Entwicklung) begleitet, die des Mono-phosphates dagegen nicht. Die erste Reaktion wird

[1]) Euler u. Myrbäck, H. 167, 236 (1927).

[2]) Man vergleiche hierzu die Darstellung von Meyerhof, Biochem. Zs. 185, 113 (1927).

Digitized by Google

von einer Mutase und der Co-Zymase ermöglicht, die zweite ist, soweit wir jetzt urteilen können, die Wirkung einer synthetisierenden Phosphat-esterase, einer *Phosphatese. Zu einer Phosphatese ist die Co-Zymase nicht das Co-Enzym.* Das Vorhandensein einer Phosphatese wird also durch die neueren Forschungen stark gestützt. Hier soll natürlich ebensowenig wie früher behauptet werden, daß die Synthese die ausschließliche Wirkung des in Rede stehenden Enzyms ist, der Name soll nur besagen, daß wir — wenigstens gegenwärtig — nur die synthetische Wirkung kennen (möglicherweise deswegen, weil die Spaltprodukte, also die Produkte der umgekehrten Reaktion, nicht stabil sind, während andererseits die Phosphatase auf die in die Gärungsreaktion eingehenden Umwandlungsprodukte der Hexosen wirken würde, wenn ihr dieselben zur Verfügung ständen).

Daß in der Hefe ein von der Gärung unabhängiges, Phosphorsäureester synthetisierendes Enzym vorkommt, wurde zuerst von L. Iwanoff[1]) behauptet. Seine Versuche sind die ersten, aus denen ersichtlich wird, daß eine Synthese nicht notwendig von einer Gärung begleitet sein muß, da nämlich Filtrate von einer Trockenhefegärung bei Zugabe von Zucker diesen in organische Phosphatverbindungen überführten. Gegen die Iwanoffsche Auffassung wandten sich aber Harden und Young[2]), welche in Iwanoffs Versuchen den Beweis vermißten, daß nicht auch eine Kohlensäureentwicklung eingetreten war. In bald folgenden Versuchen konnten aber Euler und Kullberg[3]) sowie Euler und Ohlsén[3]) einwandfrei zeigen, daß unter bestimmten Umständen Phosphorylierung ohne Gärung möglich ist. Aus einer gewissen Trockenhefe (Hefe H der hiesigen St. Eriksbrauerei) konnte nämlich durch Extraktion mit Wasser eine Lösung erhalten werden, die eine mit lebender Hefe angegorene Glucoselösung schnell und vollständig phosphorylierte, und zwar ohne daß gleichzeitig

[1]) H. 50, 281 (1907); Zbl. Bakt. 24, 1 (1909).

[2]) Zbl. Bakt. 26, 178 (1910).

[3]) H. 74, 15 (1911); Bio. Z. 37, 313 (1911); Euler, Bio. Zs. 41, 215 (1912).

Digitized by Google

eine meßbare Kohlensäureentwicklung eintrat. Aus äußeren Gründen wurde eine begonnene Untersuchung des bei diesen Versuchen gebildeten Esters nicht fortgesetzt, die Verfasser heben jedoch an mehreren Stellen hervor, daß man keineswegs ohne weiteres den Ester als Di-phosphat anzusehen berechtigt ist. Die vollständige Klärung der Verhältnisse gelang kürzlich Nilsson[1]) in diesem Laboratorium. Er konnte zeigen, daß mit vollständig ausgewaschener Trockenhefe, die keine Co-Zymase enthält, und nicht die geringste Gärung hervorrufen kann, aus Glucose und Phosphat ein Ester gebildet wird. Den Ester konnte Nilsson in analysenreinem Zustande isolieren und ihn durch die optische Drehung mit großer Wahrscheinlichkeit mit dem Robisonschen Ester identifizieren.

Ist es also nunmehr als feststehend zu betrachten, daß aus der Glucose zuerst ohne Kohlensäureentwicklung der Robisonsche Ester entsteht, so ist noch zu beweisen, daß daraus durch ein mutase-ähnliches Enzym unter Mithilfe der Co-Zymase das Di-phosphat unter gleichzeitiger Vergärung eines Moleküls entsteht. Hier sind wie oben erwähnt, die orientierenden Versuche von Robison über die Vergärung des Mono-phosphats zu nennen. Von unseren neuen ausführlichen Versuchen führen wir nachstehend einige an.

Es hat sich zuerst gezeigt, daß in allen Versuchen die Geschwindigkeit der Vergärung des Robisonschen Monophosphates durch Trockenhefe ebenso groß ist, wie die einer Mischung von äquivalenten Mengen von Glucose und Phosphat. Und dies ist also mit der Annahme vereinbar, daß das Mono-phosphat ein Zwischenprodukt bei der normalen Gärung ist. Die Vergärung findet nur in Gegenwart der Co-Zymase statt. Dies ist damit in Übereinstimmung, daß das Mono-phosphat durch eine Mutation umgewandelt wird. Die Vergärung des Mono-phosphats durch ausgewaschene Trockenhefe und gereinigte Co-Zymase[2]) zeigt

[1]) Sv. Vet. Akad. Arkiv f. Kemi **9** (1928).

[2]) Über die Reinigung der Co-Zymase siehe Euler u. Myrbäck, H. **131**, 179 (1923); **133**, 260 (1924); **136**, 107 (1924); **138**, 1 (1924); **139**, 15 u. 281 (1924); **169**, 102 (1927).

Digitized by Google

eine sehr ausgeprägte Induktionsperiode. Diese kann hier wie bei der Glucosevergärung durch Zusatz einer sehr kleinen Menge Hexose-di-phosphorsäure aufgehoben werden.[1])

Dies ist damit in Übereinstimmung, daß die Monophosphat-Stufe in der Gärung zwischen der Hexose und dem Di-phosphat liegt, ist aber nicht vereinbar mit der Annahme, daß das Robisonsche Phosphat aus dem Di-phosphat entsteht.

Die Gärkurve des Robisonschen Esters zeigt den charakteristischen Knickpunkt.

Beispiel: 0,17 g Na-Salz der Hexose-mono-phosphorsäure + ausgewaschene Trockenhefe + gereinigte Co-Zymase + Di-phosphat, Volumen 2 ccm.

Die in der Fig. 1 veranschaulichte Kurve + + + gibt den Gärungsverlauf wieder. Zum Vergleich wurde die Gärungskurve für folgende Mischung in der gleichen Figur angegeben:

Hefe + Co-Zymase + Di-phosphat wie oben; dazu 0,12 g Glucose mit einer äquivalenten Menge Na-Phosphat.

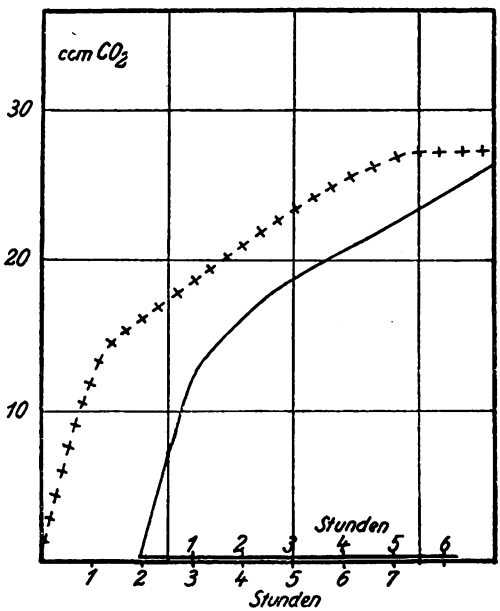


Fig. 1.

[1]) Meyerhof, H. 102, 8 (1918); Euler u. Myrbäck, H. 133, 264 (1924).

Digitized by Google

Aus der Figur sehen wir, daß die Kurven genau in derselben Weise verlaufen. Sie zeigen bei der halben Vergärung denselben scharfen Knickpunkt und das Verhältnis der Geschwindigkeiten zu beiden Seiten des Knickpunktes ist dasselbe. (Daß die Geschwindigkeiten auch absolut übereinstimmen, ist mehr ein Zufall, da zwar dieselbe Hefe-rasse, aber verschiedene Präparate von Trockenhefe zur Anwendung kamen.)

Hatten wir also den Gärverlauf des Robisonschen Esters festgestellt, so war es weiter notwendig, den Phosphatumsatz während der Gärung zu verfolgen. Zuerst stellten wir fest, daß eine Zugabe von mäßigen Mengen anorganischen Phosphates keinen Einfluß auf die Gärung des Esters hatte. Dies ist damit in Übereinstimmung, daß nach unserer Annahme das Mono-phosphat ohne Zuhilfenahme von anorganischem Phosphat zur Hälfte in Di-phosphat umgewandelt wird. Wir untersuchten dann in parallelen Versuchen die Vergärung des Mono-esters und die Bildung von anorganischem Phosphat.

Wir führen einen Versuch an. Das Na-Salz des Esters wurde mit ausgewaschener Trockenhefe, gereinigter Co-Zymase, etwas Di-phosphat und Wasser versetzt. Eine Probe wurde zur Bestimmung der Kohlensäure verwendet. Vom Rest wurden zu verschiedenen Zeiten Proben entnommen zur Bestimmung des anorganischen Phosphates. Die Resultate des Versuches haben wir in Fig. 2 zusammen-

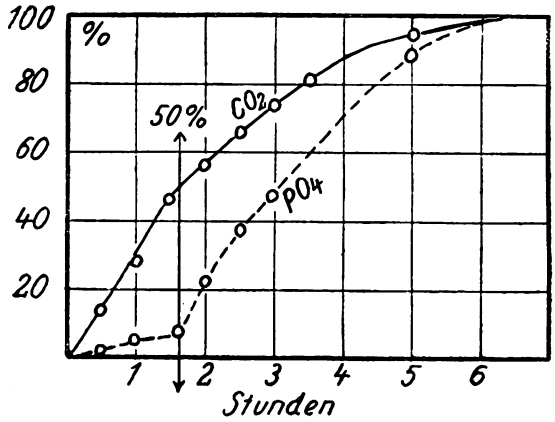


Fig. 2.

Digitized by Google

gefaßt. Sowohl Kohlensäure- als Phosphatmengen sind in Procenten der Maximiwerte angegeben.

Das Hauptresultat dieses Versuchs, der von vielen anderen bestätigt wird, ist, daß das Robisonsche Monophosphat zur Hälfte vergärt, ohne daß nennenswerte Mengen freien Phosphats abgespalten werden. Parallel mit der Entwicklung der letzten 50 Proc. der Kohlensäure wird dann aber alles Phosphat freigemacht.[1]) Mit diesem Versuch dürfte bewiesen sein, daß die Vergärung des Monophosphates unter Bildung von Di-phosphat verläuft. Nachdem also nach dem Obigen zuerst durch die Wirkung der Phosphatese das Robisonsche Mono-phosphat entstanden ist, tritt die Mutase mit der Co-Zymase in Wirksamkeit, wobei aus der Hälfte des Mono-phosphates, natürlich unter Mitwirkung anderer Teilenzyme der Zymase, Alkohol und Kohlensäure entsteht. Aus dem dabei parallel gebildeten Di-phosphat wird durch die Wirkung der Phosphatase eine Hexose (Fructose?) freigemacht, die dann in derselben Weise phosphoryliert und vergoren wird.

Zum genauen Studium der Rolle der verschiedenen Kohlehydrat–Phosphorsäuren während der Gärung ist es notwendig, eine Methode zu haben, welche die Trennung und Bestimmung wenigstens von Robisons Ester und dem Harden und Youngschen Di-phosphat erlauben. Wir haben versucht, eine solche Methode auf die verschiedene Löslichkeit der Bariumsalze zu gründen. Während unserer Arbeit veröffentlichten Harden und Henley[2]) zu demselben Zweck eine Methode, die unserer sehr ähnlich ist.

Die zu untersuchende Lösung wird nach unserer Methode enteiweißt, und anorganisches Phosphat vorsichtig mit Magnesiamischung und Ammoniak ausgefällt. Die neutralisierte Lösung wird dann mit einem Überschuß von Bariumacetatlösung versetzt und wieder genau mit $Ba(OH)_2$ neutralisiert. Dabei fällt das Di-phosphat teilweise aus. Da es aber in kaltem Wasser recht löslich ist, in heißem aber viel weniger, wird nach unserer Methode diese Fällung in heißer Lösung

[1]) Siehe hierzu auch Meyerhof, Naturwiss. 14, 1277 und Biochem. Zs. 185, 113 (1927). Auf den Vergleich der Ausführungen und Ergebnisse dieses Forschers mit den unserigen kommen wir an anderer Stelle zurück.

[2]) Bio. Jl. 21, 1216 (1927).

Digitized by Google

vorgenommen, der Niederschlag heiß abfiltriert und mit etwas kochendem Wasser gewaschen. Aus dem Filtrat wird das Mono-phosphat durch Alkohol zu 50 Proc. gefällt. Die so erhaltenen Fällungen sind natürlich nicht die reinen Bariumsalze der Ester. Sie sind u. a. stark durch anorganische Bariumsalze, Carbonat usw. verunreinigt. Die phosphorhaltigen Verunreinigungen scheinen jedoch nur geringe Mengen auszumachen. Durch Bestimmung des Phosphorgehaltes der Salze kann man deshalb den Gehalt an Hexose-Phosphaten schätzen.

Wir führen ein Beispiel an: Gemischt wurden 10 g Glucose, 10 g Na_2HPO_4 mit Salzsäure zu $p_H = 6{,}5$ neutralisiert, 20 g trockne Unterhefe H, einige mg Di-phosphat, Wasser zu 200 ccm.

Von dieser Mischung wurden 2 ccm zur Kohlensäuremessung verwendet. Nach verschiedenen Zeiten wurden Proben von 20 ccm mit Trichloressigsäure enteiweißt und dann nach der oben skizzierten Methode freies Phosphat, Mono-phosphat und Di-phosphat bestimmt.

Zeit in Stunden	ccm CO_2	Freies PO_4	Mono-phosphat	Di-phosphat
		Proc. von der totalen P-Menge		
0	0	92	5	3
0,5	1,1	67	—	—
1	6,5	48	36	16
1,5	11,4	30	33	37
2	13,6	18	27	65
10	21,5	100	0	0

In der Fig. 3 ist die Versuchsreihe veranschaulicht.

Während also anfangs die Menge freien Phosphates schnell sinkt, wird wenig Kohlensäure entwickelt und wenig Di-phosphat gebildet. Hier steigt dagegen die Menge Mono-phosphat stark an, erreicht aber bald ein Maximum. Während das freie Phosphat nämlich zwar immer abnimmt, kommt die Mutation, also die Di-phosphatbildung, in Gang und geht dann mit paralleler Gärung sehr schnell, unter Verbrauch des Mono-phosphates. Der Versuch, der durch viele andere gestützt wurde, ist also im völligen Einklang damit, daß das Robisonsche Mono-phosphat ein Intermediärprodukt bei der Bildung des Di-phosphates ist.

Aus diesem Versuch kann man weiter entnehmen, wann man die Versuche abbrechen soll, um bei der präparativen Darstellung des Robisonschen Esters die beste Ausbeute zu erzielen. Unsere Darstellung des Esters unter Anwendung von Trockenhefe gestaltet sich folgendermaßen.

Digitized by Google

Das Gärgut wird klar zentrifugiert, und noch vorhandenes freies Phosphat mit Magnesia in der Kälte ausgefällt. Zum neutralen Filtrat setzt man Bariumacetat, etwa soviel, wie die ursprünglich zugesetzte Menge Natriumphosphat, und neutralisiert genau mit $Ba(OH)_2$ gegen Phenolphtalein. Das Di-phosphat wird nach einigem Stehen und mäßigem Erwärmen abgesaugt. Das Filtrat wird stark im Vakuum eingeengt, vom nochmals ausgeschiedenen Di-phosphat wird abfiltriert und das Mono-phosphat mit Alkohol zu 50 Proc. gefällt. Der mit

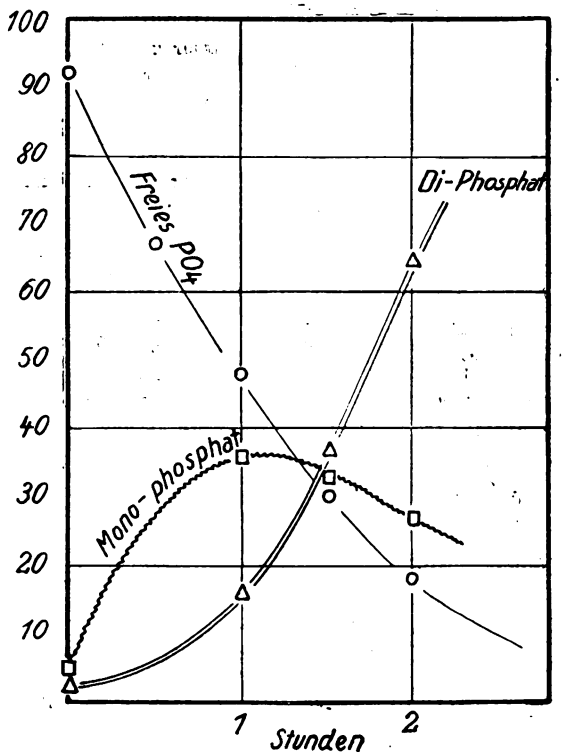


Fig. 3.

50-proc. Alkohol gewaschene Niederschlag wird mit der etwa 20 fachen Menge 10-proc. Alkohols behandelt. Dabei geht das Mono-phosphat in Lösung, das klare Filtrat wird wieder mit 50-proc. Alkohol ausgefällt. Diese Operation wird so lange wiederholt, bis sich das Produkt in der 10 fachen Menge Wasser klar löst. Einen kleinen Rest stickstoffhaltiger Beimengungen kann man nach Robison mit Quecksilberacetat beseitigen. Dagegen ist nach Erfahrungen von Nilsson und

Digitized by Google

von uns die von Robison vorgeschlagene Ausfällung des Monophosphates mit Bleiessig nicht zuverlässig und führt zu verkleinerten Ausbeuten.

Bei unseren Versuchen über die Darstellung des Robisonschen Esters unter Anwendung von trockner Unterhefe haben wir in den meisten Fällen Produkte mit der von Robison angegebenen spezifischen Drehung erhalten:

Freie Säure = etwa + 26°,
Bariumsalz = „ + 13°.

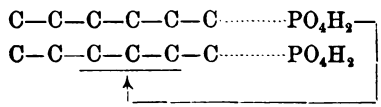
Beim Arbeiten unter Anwendung einer sehr stark phosphorylierenden Hefe und einer schonenden Reinigungsmethode, erhielten wir aber ein Monophosphat mit einer viel höheren Rechtsdrehung: für die freie Säure + 63°.

Ein Verfahren, nach welchem wir diesen neuen Mono-phosphorsäureester gewannen, sei im folgenden beschrieben. Auf 5 Liter Wasser kamen 500 g Hefe + 500 g Glucose + 175 g KH_2PO_4 + 125 g Na_2HPO_4. Schon nach 3 Stunden war bei 30° der allergrößte Teil des Phosphates verestert. Die Mischung wurde zentrifugiert, das Zentrifugat mit 300 g $BaAc_2$ versetzt, wonach mit Baryt neutralisiert wurde. Der Niederschlag wurde nach 2 Stunden abzentrifugiert, das Zentrifugat mit Bleiessig gefällt, der gewaschene Niederschlag mit H_2S versetzt, worauf aus der entbleiten Lösung der überschüssige H_2S ausgeblasen wurde. Nach Neutralisieren mit Baryt und Abfiltrieren eines Niederschlages wurde das Bariumsalz des Monophosphates mit Alkohol gefällt und abfiltriert. Das Salz wurde mehrmals umgefällt, mit $HgAc_2$ von Verunreinigungen befreit und als Bleisalz wieder abgeschieden. Die durch H_2S freigemachte Säure wurde mit Baryt neutralisiert, das nunmehr reine Bariumsalz mit Alkohol gefällt, wieder gelöst und gefällt.

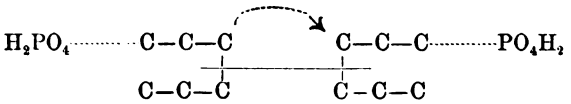
Für die so erhaltene Substanz stimmen die Analysenzahlen auf die Formel eines Hexose-mono-phosphates ebensogut wie die Analysen von Robison und anderer Forscher, und wir nehmen daher an, daß es sich hier um einen neuen, bei der Gärung gebildeten Hexose-mono-phosphorsäureester handelt. Die noch bestehende Möglichkeit, daß unser Ester wie der von Robison beschriebene (und vielleicht auch das Di-phosphat) eine Mischung verschiedener stereoisomerer Hexose-phosphate darstellt, bleibt weiter zu prüfen.

Digitized by Google

Speziellere Vorstellungen über die Mutation des Monophosphates unter Bildung des Di-phosphates wurden bisher nicht entwickelt. Es ist natürlich auch nicht möglich, die Verhältnisse bei der Mutation der einfachen Aldehyde hier ohne weiteres als vorbildlich anzusehen. Die Reaktion näher klarzulegen, ist gegenwärtig nicht möglich, da wir die Konstitution der Kohlehydratphosphate nicht kennen; wir wollen deshalb nur unter allem Vorbehalt folgender Hypothese Ausdruck geben. Bei dem von uns als eine Art Mutation bezeichneten Vorgang wandert, formell ausgedrückt, ein Phosphorsäuremolekül von einem Mono-phosphat-Molekül zu einem anderen. Schematisch können wir dies so veranschaulichen:



wobei die gestrichelten Valenzzeichen andeuten sollen, daß wir über die Lage der Phosphorsäuregruppe keine Annahmen machen wollen. Es ist uns aber wahrscheinlicher, daß die Mutation in einer anderen Weise erfolgt, und zwar schematisch folgendermaßen:



Nach diesem Schema tritt also die „Mutation" in der Mitte der Moleküle ein. Es resultieren 1 Mol. Di-phosphat oder vielleicht zuerst 2 Mol. Triose-mono-phosphat und daneben zwei freie Drei-kohlenstoff-ketten, die dem weiteren Zerfall unterliegen. Über die Natur dieser Verbindungen wissen wir ja nichts, daß aber die alkoholische Gärung irgendwie über die Brenztraubensäurestufe verläuft, ist durch die Untersuchungen von Neuberg und die von verschiedenen Seiten kommenden Bestätigungen wahrscheinlich. Die Neubergsche Auffassung, daß sich die Brenztraubensäure durch Mutation des Methylglyoxals bildet, begegnet jedoch bekanntlich der Schwierigkeit, daß das

Digitized by Google

Methylglyoxal selbst nicht vergoren wird. Es scheint uns als wäre hier der folgende Gedankengang möglich: Die Konstitution des mutierenden Mono-phosphates ist eine solche, daß daraus durch Zweiteilung Methylglyoxal hervorgehen kann. Eine solche Zweiteilung tritt aber nicht ein, es entsteht also kein freies Methylglyoxal. Dagegen tritt, wie wir oben versuchsweise angenommen haben, eine Mutation in der Mitte des Moleküls zwischen 2 Molekülen Mono-phosphat ein. Dabei entstehen statt Methylglyoxal Brenztraubensäure und Acetol (die vergoren werden) nebst einem Molekül Di-phosphat oder möglicherweise zuerst 2 Mol. Triose-phosphat, die sich dann zum Hexose-di-phosphat zusammenschließen.

Die Konstitution des Phytols;

von *F. Gottwalt Fischer.*

(Experimentell mitbearbeitet von Kurt Löwenberg.)

[Aus dem chemischen Laboratorium der Bayrischen Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingelaufen am 1. Mai 1928.)

I.

Durch Einwirkung von Alkalien auf Chlorophyll und auf sein magnesiumfreies Derivat Phaeophytin erhielten R. Willstätter und F. Hocheder[1]) außer gefärbten, stickstoffhaltigen Säuren ein farbloses, stickstofffreies Öl, welches als ungesättigter, primärer Alkohol der aliphatischen Reihe gekennzeichnet und *Phytol* genannt wurde.

Seine Zusammensetzung entsprach am besten der Formel $C_{20}H_{39}OH$. Zu seiner Charakterisierung eigneten sich das

[1]) A. 354, 205 (1907).

Digitized by Google

krystallisierende Phenylurethan, das α-Naphtylurethan und das Silbersalz seiner Phtalestersäure.

Von Derivaten mit gleicher Kohlenstoffzahl wurden der Grundkohlenwasserstoff *Phytan* $C_{20}H_{42}$, die beiden Olefine *Phyten* $C_{20}H_{40}$ und *Phytadien* $C_{20}H_{38}$, der gesättigte Alkohol *Phytanol* $C_{20}H_{41}OH$, ferner die *Phytensäure* $C_{19}H_{37}COOH$ und die gesättigte *Phytansäure* $C_{19}H_{39}COOH$ dargestellt und beschrieben.[1])

Zur Untersuchung der Struktur seiner verzweigten Kohlenstoffkette und der Stellung der Doppelbindung wurde der oxydative Abbau begonnen. Die Ozonisation und die Oxydation mit Chromtrioxyd in Eisessig erwiesen sich als die besten Verfahren, um die Doppelbindung aufzusprengen. Auf beiden Wegen gelangte man im wesentlichen zu gleichen Abbauprodukten, und zwar vorwiegend zu neutralen Bestandteilen, die hauptsächlich ein Methylketon enthielten, und zu Säuren. Die genaue Untersuchung dieser Körper zeigte, daß sie nicht einheitlich waren und daß ihre Reindarstellung Schwierigkeiten bereitete. Das Keton war von sauerstoffreicheren Beimischungen begleitet, die ihm bei verschiedenen Reinigungsoperationen hartnäckig folgten und seine Analysenwerte derart fälschten, daß zunächst kleinere Spaltstücke vorgetäuscht wurden.

Nachdem diese Fehlerquellen erkannt worden waren, ließen sich in umfangreicher, exakter Untersuchung[2]) durch Darstellung und Umkrystallisation von Derivaten des Ketons Kohlenstoff-Höchstwerte erreichen, die bei weiteren Reinigungsversuchen konstant blieben. Es war besonders das gut krystallisierende Kaliumsalz des Kondensationsproduktes mit 1-Naphtylhydrazin-4-sulfosäure, welches sich durch Waschen mit Äther von indifferenten Beimischungen trennen ließ, und das ebenfalls krystallisierende Semicarbazon, die sich zur Reinigung als besonders geeignet erwiesen.

---

[1]) R. Willstätter, E. W. Mayer u. E. Hüni, Über Phytol I, A. 378, 73 (1910—1911).

[2]) R. Willstätter, O. Schuppli u. E. W. Mayer, Über Phytol II, A. 418, 121 (1918); O. Schuppli, „Beiträge zum Abbau des Phytols", Diss. Zürich 1912.

Digitized by Google

Die durchschnittliche, nicht weiter zu ändernde Zusammensetzung der auf diesen Wegen gereinigten Präparate war 80,23 Proc. C und 13,50 Proc. H. Daraus war „für das Keton mit großer Wahrscheinlichkeit die Formel $C_{17}H_{34}O$ abzuleiten".

Aus dem Gemisch der Säuren, die neben dem Keton auftreten und die auch aus ihm durch Oxydation entstehen, ließ sich nach wiederholter Fraktionierung als Hauptbestandteil eine Säure erhalten, deren Analysen für die Formel $C_{16}H_{32}O_2$ sprachen.

Aus den Ergebnissen ihrer Untersuchungen, die auf Grund der damaligen Zeitverhältnisse vor ihrem Abschluß abgebrochen wurden, folgerten R. Willstätter, O. Schuppli und E. W. Mayer: „Das Phytol enthält also die Doppelbindung zwischen dem dritten und vierten Kohlenstoffatom." „Aus dem Befunde, daß bei der Oxydation des Phytols Abkömmlinge mit verzweigter Kohlenstoffkette auftreten, während man dabei noch keine normalen Verbindungen beobachtete, läßt sich mit Sicherheit bisher nur folgern, daß das Kohlenstoffgerüst des Phytols mehrfach verzweigt ist."

II.

Die weitere Untersuchung des Phytols bot die meisten Aussichten auf den von Willstätter eingeschlagenen Wegen des Abbaus mit Ozon und mit Chromsäure. Nach beiden Verfahren waren in der Hauptmenge identische Spaltstücke erhalten worden, deren Reindarstellung in sorgfältiger Arbeit gelungen zu sein schien.

Die Hauptschwierigkeit beim Abbau zum Keton wird durch das Auftreten jener sauerstoffreicheren Oxydationsprodukte unaufgeklärter Natur verursacht, welche die Analysen stark fälschen können und erst nach wiederholter Reinigung des Ketons über Derivate seine Kohlenstoffwerte konstant werden lassen. Es wurde daher versucht, die Bildung dieser Nebenprodukte von vornherein möglichst einzuschränken.

Die Oxydation mit Chromtrioxyd in Eisessig unter Zusatz von Kaliumbisulfat führte jedoch auch unter äußerst

Digitized by Google

gelinden Bedingungen zu einem Ketonpräparat, das nach der Fraktionierung im Vakuum unter Benutzung eines Widmer-Aufsatzes durchschnittlich fast dieselbe Zusammensetzung der Präparate gleicher Reinigungsstufe von Willstätter, Schuppli u. Mayer aufwies, nämlich 80,04 Proc. C und 13,27 Proc. H.

Die Ozonisation des Phytols mit gewaschenem, sehr verdünntem Ozon unter peinlicher Vermeidung einer Überozonisation, und die reduktive Spaltung des Ozonids mit Zinkstaub und Eisessig in der Kälte, führten zu einem besseren Ergebnis. Nach der Fraktionierung hatte der Hauptlauf durchschnittlich eine Zusammensetzung von 80,30 Proc. C und 13,56 Proc. H, erreichte also schon die von Willstätter, Schuppli und Mayer erhaltenen Kohlenstoffhöchstwerte.

Aus den Kondensationsversuchen dieser Autoren zur Reinigung des Ketons geht hervor, daß auch die sauerstoffreicheren Beimischungen mit den angewandten Ketonreagenzien sich umsetzen können. Die weitere Reinigung wurde daher durch Wiederholung der Fraktionierung mit dem wirksamen Widmer-Aufsatz versucht, da es möglich erschien, daß die Verunreinigungen sich in ihrem Siedepunkt von dem Keton so weit unterscheiden, daß ihre Beseitigung dadurch gelingt.

Bei der zweiten Destillation der Ketonpräparate, die durch Oxydation mit Chromsäure entstanden waren (mit 80,04 Proc. C), wurden Mittelfraktionen erhalten, die durchschnittlich 80,50 Proc. C und 13,42 Proc. H enthielten. Die Mittelläufe der durch Ozonisation gewonnenen, vorfraktionierten Ketonpräparate (mit 80,30 Proc. C) enthielten 80,45 Proc. C und 13,48 Proc. H.

Es berechnen sich folgende Analysendaten für die Formeln

	$C_{17}H_{34}O$	und	$C_{18}H_{36}O$:
C	80,23		80,51
H	13,48		13,53.

Die Zusammensetzung der nach beiden Verfahren erhaltenen, zweimal fraktionierten Präparate entsprach also am besten derjenigen eines Ketons mit 18 Kohlenstoffatomen. Der hohe Kohlenstoffgehalt konnte nicht durch eine Ver-

Digitized by Google

unreinigung von gleichem Siedepunkt verursacht sein, denn er blieb erhalten, auch wenn das Keton über sein Naphtylhydrazon-Derivat gewonnen wurde.

Wie aus der Gegenüberstellung ersichtlich ist, beträgt jedoch der Unterschied im Kohlenstoffgehalt eines C_{17}- und eines C_{18}-Ketons nur 0,28 Proc. Man befindet sich bei kohlenstoffreichen Verbindungen hart an der Grenze der Möglichkeit einer analytischen Entscheidung.

Es wurde daher versucht, das kleinere Bruchstück der Phytolozonidspaltung zu identifizieren.

Wenn 3 Kohlenstoffatome abgesprengt werden und 17 im Keton erhalten bleiben, dann ist gemäß den beiden Strukturmöglichkeiten I und II, *β-Oxy-propionaldehyd* oder *Oxy-aceton* zu erwarten.

I $C_{15}H_{31}-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}=CH-CH_2-CH_2OH$,

II $C_{15}H_{31}-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}=\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}-CH_2OH$.

Werden jedoch nur 2 Kohlenstoffe abgespalten, und enthält das Keton noch 18, dann kann gemäß III nur Glykolaldehyd entstehen.

III $C_{16}H_{33}-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}=CH-CH_2OH$.

In wäßrigen Auszügen der ätherischen Lösungen, in welchen Phytol-ozonid mit Zink und Essigsäure, oder katalytisch reduktiv gespalten worden war, konnte in der Tat *Glykolaldehyd* eindeutig nachgewiesen werden. Beim Erwärmen dieser Auszüge mit Phenylhydrazin oder p-Nitrophenylhydrazin fielen die entsprechenden Osazone in einer Menge aus, die bis 60 Proc. der höchstens zu erwartenden betrug.

Hierdurch war, unter der Voraussetzung, daß Phytol die Summenformel $C_{20}H_{40}O$ besitzt, mit voller Sicherheit bestätigt, daß das Abbauketon 18 Kohlenstoffatome enthält. Die Struktur der Anfangsglieder der Phytolkette wird durch Formel III wiedergegeben.

Digitized by Google

III.

Es blieb die Struktur des Ketons $C_{18}H_{36}O$ zu bestimmen. Die Vermutung einer strukturellen Verwandtschaft des Phytols mit der weitverbreiteten Körperklasse der Terpene, die durch seine Summenformel $C_{20}H_{39}OH$ und durch die mehrfache Verzweigung seiner offenen Kohlenstoffkette nahegelegt wird, war schon von R. Willstätter ausgesprochen worden.[1]) Die Phytolkette wäre durch Anlagerung von 4 Molekülen Isopren, dem formalen Grundbaustein der terpenartigen Naturprodukte, entstanden zu denken.

Durch die Befunde der vorliegenden Arbeit gewann diese Annahme außerordentlich an Wahrscheinlichkeit. Denn das Keton $C_{18}H_{36}O$ fügt sich nun zwanglos als wasserstoffreicheres Isoprenyl-Homologes in die Reihe der Methylketone ($C_{n.5-2}$) *Methylheptenon* $C_8H_{14}O$ (IV) und *Dihydro-pseudojonon* $C_{13}H_{22}O$ (V) ein, die durch Abbau vieler aliphatischer Terpene[2]), bzw. des aliphatischen Sesquiterpenalkohols *Farnesol*[3]) erhalten worden sind.

Seine Struktur wäre dann durch Formelbild VI auszudrücken.

IV $CH_3.\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}=CH.CH_2.CH_2.\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}=O$,

V $CH_3.\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}=CH.CH_2.CH_2.\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}=CH.CH_2.CH_2.\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}=O$,

$$CH_3.\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}.CH_2.CH_2.CH_2.\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}.CH_2.CH_2.CH_2.\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}.CH_2.CH_2.CH_2.\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}=O\ .$$

VI *2,6,10-Trimethyl-14-pentadecanon.*

---

[1]) R. Willstätter u. A. Stoll, Untersuchungen über Chlorophyll, Berlin 1913, S. 7. „Es ist nicht unwahrscheinlich, daß Beziehungen bestehen zwischen dem Isopren, dem wohlbekannten Baustein der Terpene und des Kautschuks, und dieser alkoholischen Komponente des Chlorophylls." R. Willstätter, E. W. Mayer u. E. Hüni, a. a. O., S. 81.

[2]) Vgl. z. B. F. W. Semmler, Die ätherischen Öle. Leipzig 1906, Bd. I, S. 717.

[3]) M. Kerschbaum, B. 46, 1732 (1913).

Digitized by Google

Phytol selbst würde sich als wasserstoffreicheres Isoprenyl-Homologes an das *Geraniol* (VII) und das *Farnesol* (VIII) anschließen. Seine Struktur ergäbe sich dann gemäß Formelbild IX.

VII $CH_3.C(CH_3)=CH.CH_2.CH_2.C(CH_3)=CH.CH_2OH$,

VIII $CH_3.C(CH_3)=CH.CH_2.CH_2.C(CH_3)=CH.CH_2.CH_2.C(CH_3)=CH.CH_2OH$,

IX $CH_3.CH(CH_3).CH_2.CH_2.CH_2.CH(CH_3).CH_2.CH_2.CH_2.CH(CH_3).CH_2.CH_2.CH_2.C(CH_3)=CH.CH_2OH$.

Da außer diesen Analogieschlüssen noch verschiedene direkte experimentelle Anzeichen für die Konstitution VI des Ketons sprachen, wurde die Synthese des 2,6,10-Trimethyl-14-pentadecanons als nächste Aufgabe in Angriff genommen.

Der Aufbau dieses Ketons könnte auf verschiedenen Wegen vorgenommen werden. Als einfachste und sicherste Reaktionsfolge erschien die Hydrierung des Farnesols zum Hexahydro-farnesol (X) und dann die Überführung des gesättigten Alkohols über sein Bromid durch Kondensation mit Acetessigester in das gesuchte Keton $C_{18}H_{36}O$ (VI).

X $CH_3.CH(CH_3).CH_2.CH_2.CH_2.CH(CH_3).CH_2.CH_2.CH_2.CH(CH_3).CH_2.CH_2OH$.

$C_{14}H_{29}.CH_2Br \longrightarrow C_{14}H_{29}.CH_2.CH(CO_2R).CO.CH_3 \longrightarrow$ VI.

Die Struktur des Farnesols, dieses weitverbreiteten Geruchsträgers vieler Blüten, ist durch Abbau[1]) und durch Synthese[2]) mit völliger Sicherheit festgelegt.

Sowohl vom natürlichen, aus Moschuskörnern gewonnenen, wie vom synthetischen Farnesol ausgehend, ließ sich mit gutem Ertrage das Keton der geforderten Struktur erhalten. Wie aus der folgenden Gegenüberstellung hervor-

[1]) M. Kerschbaum, a. a. O.; C. Harries u. R. Haarmann, B. 46, 1737 (1913).

[2]) L. Ruzicka, Helv. VI, 492 (1923). Höhere Terpenverbindungen IX. Totalsynthese des d,l-Nerolidols und des Farnesols.

Digitized by Google

geht, zeigten seine Konstanten völlige Übereinstimmung mit denjenigen des Abbauketons aus Phytol.

	Keton aus Phytol	2,6,10-Trimethyl-14-pentadecanon
Siedep. 10 mm . .	173,5—174°	173,5—174°
Siedep. 708 mm [1]) .	294—295°	295—296°
$d_4^{25°}$	0,8323	0,8317
$n_D^{25°}$	1,4432	1,4435
Schmelzp. d. Semicarbazons . . .	66—67°.	66—67°

Die Mischproben der Semicarbazone beider Ketone schmolzen bei unveränderter Temperatur.

Die Identität beider Ketone dürfte dadurch als erwiesen anzusehen sein. Für das Abbauketon steht damit Strukturformel VI fest, und daher für Phytol Strukturformel IX.

IV.

Durch die umfassenden Untersuchungen R. Willstätters ist die Identität des Chlorophylls aller untersuchten Pflanzen sichergestellt. Das Blattgrün von über 200 Pflanzenarten von den verschiedensten Lebensbedingungen aus zahlreichen Klassen der Kryptogamen und Phanerogamen wurde zum Vergleich herangezogen: Phytol ist stets als Komponente des Chlorophylls nachgewiesen worden, die regelmäßig ein Drittel des Moleküls ausmacht.[2])

Daraus ergibt sich seine außerordentliche Verbreitung in der Pflanzenwelt.

Auf Grund der Struktur seiner Kohlenstoffkette gehört das Phytol zu den Diterpenverbindungen. Es erscheint bemerkenswert, daß es wasserstoffreicher ist als sonstige Terpenkörper und als die in hohem Grade ungesättigten, mit dem Chlorophyll vergesellschafteten carotinoiden Farbstoffe, deren enge strukturelle Verwandtschaft mit Phytol sehr wahrscheinlich ist.[3])

---

[1]) Nach A. Schleiermacher B. 24, 944 (1891).

[2]) R. Willstätter u. A. Stoll, a. a. O., S. 151.

[3]) R. Willstätter u. W. Mieg, A. 355, 11 (1907); R. Will-

Digitized by Google

Die erwiesene Eigenart im Aufbau seiner Kette[1]) dürfte im Zusammenhang mit seinem Vorkommen in jeder untersuchten autotrophen Pflanze und mit den wahrscheinlichen genetischen Beziehungen der Terpene zu den Harzen und den Phytosterinen auch von physiologischem Interesse sein.

Versuche zur Synthese des Phytols sind im Gange.

Herrn Geheimrat Prof. Dr. R. Willstätter bin ich für die gütige Überlassung von Phaeophytin zu ergebenem Danke verpflichtet.

Beschreibung der Versuche.

Gewinnung des Phytols.

Als Ausgangsmaterial für vorliegende Untersuchung standen im ganzen 1660 g Roh-Phaeophytin zur Verfügung, die in den Jahren 1910—1911 durch Alkoholextraktion von Brennesselmehl und Fällung mit Oxalsäure gewonnen worden waren.[2]) Ungefähr die Hälfte wurde vor der Verseifung in 52-proc. Ausbeute zu Rein-Phaeophytin umgeschieden[2]), die andere Hälfte in Portionen von 150 g direkt verseift.

Die Hydrolyse mit siedender methylalkoholischer Kalilauge und die Gewinnung des Roh-Phytols wurden genau nach den Angaben von R. Willstätter, E. W. Mayer und E. Hüni[3]) durchgeführt. Bei der Destillation in Portionen von 20 g im Vakuum der Quecksilberdampfstrahl-Pumpe ging der Alkohol nach einigen Tropfen Vorlauf in engen Temperaturgrenzen über, hinterließ aber in allen Fällen, auch bei rascher Destillation unter Stickstoff, eine nicht unbeträchtliche Menge (15—20 Proc.) Rückstand, der bei Raumtemperatur wachsartig erstarrte. Durch Verrühren mit Methanol, in dem er in der Kälte schwer löslich war, konnten daraus einige Gramm Phytol extrahiert werden.

---

stätter, E. W. Mayer u. E. Hüni, a. a. O., S. 81; L. Zechmeister, B. **61**, 566 (1928).

[1]) Anmerkung bei der Korrektur: Weitere Untersuchungen werden vermutlich die Häufigkeit dieses Aufbauprinzips auch bei anderen Naturprodukten nachweisen können. Vergleiche hierzu die inzwischen veröffentlichten Überlegungen von R. Kuhn und A. Winterstein [Bemerkungen zur Konstitution des Carotins und des Bixins, Helv. **11**, 427 (1928)] und die Untersuchung von P. Karrer und H. Salomon über die Safranfarbstoffe [Helv. **11**, 513 (1928)].

[2]) R. Willstätter u. A. Stoll, S. 254 u. f.

[3]) A. a. O., S. 82.

Digitized by Google

Bei Wiederholung der Destillation im Hochvakuum ging das gewonnene Phytol völlig konstant und fast rückstandslos über. Folgende Siedepunkte wurden beobachtet: Bei 10 mm 202,5—204°; bei 0,3 bis 0,5 mm 170—171°. Im ganzen wurden trotz sorgfältiger Arbeitsweise nur 203 g erhalten. Die Eigenschaften des erhaltenen Produktes entsprachen völlig den beschriebenen.

$d_4^{25} = 0{,}8491$, $n_D^{25} = 1{,}4623$, $n_{H_\alpha}^{25} = 1{,}4601$, $n_{H_\gamma}^{25} = 1{,}4692$.

M_D für $C_{20}H_{40}O$ Ber. 95,62 Gef. 95,99.

Analysen verschiedener Destillate:

3,218, 3,255, 2,967, 3,406 mg Subst.: 9,59, 9,67, 8,82, 10,08 mg CO_2, 3,88, 3,89, 3,64, 4,10 mg H_2O.

	$C_{20}H_{40}O$	
Ber.	C 80,99	H 13,61
Gef.	„ 81,28, 81,02, 81,07, 80,71	„ 13,49, 13,37, 13,73, 13,47.

Oxydation von Phytol mit Chromtrioxyd.

Es wurde in enger Anlehnung an die Methode von Willstätter, Mayer und Hüni[1]) in Eisessig unter Zusatz von Kaliumbisulfat oxydiert.

Bei Anwendung einer Menge Chromtrioxyd, die 5 Atomen Sauerstoff entspricht, erhält man jedoch stets auch Phytensäure (5—10 Proc.). Bei Einsatz von $5^1/_2$ Atomen Sauerstoff verschwindet die Phytensäure fast völlig, und die Menge der neutralen Oxydationsprodukte nimmt etwas zu. Das in geringer Menge entstehende Säuregemisch ist dann meistens gesättigt.

Beispiel einer Oxydation: 5,8 g Phytol ($^2/_{100}$ Mol) wurden mit 100 ccm Eisessig vermischt. Nach dem Zusatz von 20 g feingepulvertem Kaliumbisulfat ließ man sofort die Lösung von 7,5 g Chromtrioxyd (entsprechend $5^1/_2$ Atomen O) in wenig Wasser, die mit Eisessig auf 100 ccm verdünnt worden war, ziemlich schnell unter Umschütteln zutropfen. Die Chromsäure wurde fast völlig verbraucht, es entwickelte sich Kohlendioxyd und die Innentemperatur stieg auf 45°. Hielt man die Lösung noch $^1/_2$ Stunde auf dieser Temperatur, so wurde sie rein grün.

Die weitere Aufarbeitung, genau nach Willstätter, Mayer und Hüni, lieferte 5,0 g Rohketon und 0,1 g Säure. Andere Versuche ergaben eine kaum abweichende Ausbeute. Bei größerer Verdünnung oder tieferer Temperatur und längerer Oxydationsdauer änderte

[1]) A. a. O., S. 117.

Digitized by Google

sich die Zusammensetzung des Neutralproduktes nicht nennenswert (siehe weiter unten).

Reinigung des Rohketons durch Fraktionierung.

Alle Fraktionierungen im Vakuum sind mit Hilfe des von G. Widmer[1]) angegebenen Aufsatzes ausgeführt worden, der an Stelle des seitlichen Rohres an einem Claisen-Spitzkölbchen angeschmolzen war. Zur Vermeidung von zu starker Überhitzung des Destilliergutes mußte bei hochsiedenden Flüssigkeiten zwischen das äußere Aufsatzrohr und den Temperaturschutz-Glasmantel Watte eingebracht werden. Zur Destillation des bei 174° siedenden Ketons z. B. genügten dann 200—205° Badtemperatur. Diese Fraktioniervorrichtung bewährte sich ausgezeichnet. Sie erlaubte weitgehende Ausnützung der Substanz und bewirkte bei langsamer Destillation eine sehr scharfe Trennung.

Der Verlauf einer Fraktionierung des Rohketons sei beispielsweise beschrieben: Aus 14,7 g Rohketon (in der angegebenen Weise durch Chromsäureoxydation erhalten) wurden unter 10 mm Druck folgende Fraktionen erhalten:

1. 0,8 g bis 173° (Bad 210°),
2. 8,0 g von 173—174° (Bad 215—218°),
3. 1,6 g von 184—186° (Bad 250°),
4. 0,8 g von 187—196° (Bad 260°).

Zwischen den einzelnen Fraktionen gingen nur wenige Tropfen über. Der zähflüssige, in Methanol und Eisessig schwer lösliche Rückstand destilliert im gewöhnlichen Vakuumkölbchen bei 270° Badtemperatur noch nicht.

Analysen der Fraktionen:

Fraktion 2. 3,439, 3,067 mg Subst.: 10,09, 9,00 mg CO_2, 4,04, 3,63 mg H_2O.
Gef. C 80,02, 80,03 H 13,15, 13,25.

Fraktion 3. 2,800, 3,661 mg Subst.: 8,19, 10,71 mg CO_2, 3,29, 4,29 mg H_2O.
Gef. C 79,77, 79,79 H 13,15, 13,11.

Fraktion 4. 3,158 mg Subst.: 9,02 mg CO_2, 3,59 mg H_2O.
Gef. C 77,90 H 12,72.

In anderen Beispielen, in welchen auch andere Oxydationsbedingungen versucht worden waren, wurden im

[1]) Helv. 7, 59 (1924).

Digitized by Google

wesentlichen gleiche Fraktionen erhalten: Ein geringer, nicht konstant siedender Vorlauf (1), eine konstant übergehende Hauptfraktion (2) von höchstem Kohlenstoffgehalt und ein etwa 10—15° höher siedender Nachlauf (3) mit weniger Kohlenstoff.

Die Analysen der Fraktionen aus anderen Versuchen sind im folgenden wiedergegeben:

Fraktion 1. 3,140 mg Subst.: 9,00 mg CO_2, 3,60 mg H_2O.
Gef. C 78,17 H 12,83.

Fraktion 2. 2,788, 3,530, 2,999 mg Subst.: 8,20, 10,36, 8,79 mg CO_2, 3,36, 4,19, 3,54 mg H_2O.
Gef. C 80,20, 80,04, 79,94 H 13,49, 13,28, 13,21.

Fraktion 3. 3,025 mg Subst.: 8,76 mg CO_2, 3,51 mg H_2O.
Gef. C 78,98 H 12,98.

Als Durchschnitt von 5 Analysen errechnen sich für die Zusammensetzung der Hauptfraktion 2 (173—174°) aus vier verschiedenen Versuchen 80,04 Proc. C und 13,27 Proc. H.

Ber. für	$C_{16}H_{32}O$	$C_{17}H_{34}O$	$C_{18}H_{36}O$
C	79,91	80,23	80,51
H	13,43	13,48	13,53.

Es wurde nun versucht, die weitere Reinigung des Ketons, unter Umgehung der Darstellung von Derivaten, durch einfache Wiederholung der Fraktionierung mit dem wirksamen Widmer-Aufsatz zu erreichen. Es war vielleicht dadurch möglich, Verunreinigungen mit Carbonylfunktion und einem höheren Sauerstoffgehalt zu beseitigen, deren Entfernung durch Darstellung und Umkrystallisation von Derivaten nicht völlig gesichert erschien, da aus den Kondensationsversuchen von Willstätter, Schuppli und Mayer hervorgeht, daß auch sauerstoffreichere Beimischungen sich mit den angewandten Ketonreagenzien umsetzen können.[1])

Hauptlauf 2 wurde daher einer zweiten Fraktionierung unterworfen (10 mm).

Aus 11,0 g wurden erhalten:

---

[1]) A. a. O., z. B. S. 134; Dissertation Schuppli.

Digitized by Google

a) 3,1 g von 168—173,5° (Bad 200—205°),
b) 5,7 g von 173,5—174° (Bad 200—205°),
c) 0,5 g von 174—176° (Bad 205—220°).

Analysen von Fraktion 2, b:

3,353 mg, 0,1573 g Subst.: 9,89 mg, 0,4638 g CO_2, 4,05 mg, 0,1872 g H_2O.

Gef. C 80,45, 80,42 H 13,52, 13,32.

Die Wiederholung der Fraktionierung in zwei anderen Versuchen lieferte Ketonpräparate folgender Zusammensetzung:

3,535, 3,002 mg Subst.: 10,45, 8,86 mg CO_2, 4,20, 3,61 mg H_2O.

Gef. C 80,62, 80,49 H 13,30, 13,46.

Der Kohlenstoffgehalt des Ketons war durch Wiederholung der Fraktionierung in der Tat gestiegen. Der hohe Wert rührte nicht von einem verunreinigenden Kohlenwasserstoff her, denn das Keton hatte nach Kondensation mit 1-Naphtylhydrazin-4-sulfosäure und Wiedergewinnung aus dem gereinigten Derivat gleiche Zusammensetzung.

2,0 g der Fraktion 2, b in 6 ccm Methanol wurden durch $^1/_2$ stündiges Erwärmen mit der Lösung von 4 g naphtylhydrazin-sulfosaurem Kalium in 5 ccm Wasser kondensiert, das Kaliumsalz des erhaltenen Hydrazonderivates nach dem Erkalten abgesaugt und mehrfach mit eiskaltem Methanol und Äther nachgewaschen. Das Keton wurde durch Erwärmen mit Brenztraubensäure in Freiheit gesetzt und destilliert.

3,047 mg Subst.: 9,00 mg CO_2, 3,67 mg H_2O.

Gef. C 80,55 H 13,48.

Die reinsten Ketonpräparate aus 3 Versuchen enthielten als Durchschnitt von 5 Analysen 80,50 Proc. C und 13,42 Proc. H. Ihre Zusammensetzung entsprach daher am besten der Formel $C_{18}H_{36}O$.

Sie zeigten meistens, jedoch nicht immer, nach der Destillation eine ganz schwache grünlichgelbe Farbe, die beim Stehen bald verschwand. Das Keton ist ein leicht bewegliches, fast geruchloses Öl, mit den gewöhnlichen Lösungsmitteln mischbar.

$d_4^{25} = 0{,}8323$, $n_D^{25} = 1{,}4432$, M_D für $C_{18}H_{36}O$ Ber. 85,33 Gef. 85,50.

Siedep. bei 708 mm (nach A. Schleiermacher, a. a. O): 294—295°.

Digitized by Google

Das *Semicarbazon* wurde durch Auflösen in der 3 fachen Gewichtsmenge Methanol, Abkühlen auf -18° und Absaugen der ausgeschiedenen Blättchen im gut vorgekühlten Trichter gereinigt. Nach 2 maliger Umkrystallisation schmolz es bei 66—67° (Willstätter, Schuppli und Mayer: 66,5—67°).

3,769, 4,223 mg Subst.: 0,443 ccm N_2 (21°, 724 mm), 0,489 ccm N_2 (20°, 718 mm).

$C_{19}H_{39}ON_3$ Ber. N 12,92 Gef. N 13,00, 12,75.

Ozonisation von Phytol (K. Löwenberg).

Beim Abbau mit Ozon wurden gleiche Ergebnisse wie bei der Oxydation mit Chromsäure erzielt. Es erwies sich als wesentlich, mit gewaschenem, sehr verdünntem Ozon zu arbeiten. Die Ozonisation war dann die bessere Abbaumethode, da sie das Rohketon in ausgezeichneter Ausbeute gleich in reinerer Form lieferte.

Das verwendete Ozon strich durch eine Waschflasche mit 5 Proc. Kalilauge, dann zur völligen Trocknung durch 2 Waschflaschen mit konz. Schwefelsäure und durch eine Phosphorpentoxyd-Röhre von 20 cm Länge.

Durch diese Behandlung wurde es 2-proc. erhalten. Das Phytol war in dem 15 fachen Volumen reinen Äthylchlorids gelöst und wurde durch eine gut wirksame, isolierte Kältemischung gekühlt. Eine Überozonisation wurde peinlich vermieden. Sobald die Lösung Ozon durchgehen ließ und brombeständig war, wurde die Ozonisation abgebrochen.

Beispiel: 12 g Phytol in 200 ccm Äthylchlorid waren nach 4 Stunden ozonisiert (2 Proc. Ozon, 10 Liter in der Stunde). Das Äthylchlorid wurde im Wasserbad von 20° abdestilliert und in Kältemischung unter Feuchtigkeitsausschluß zu erneuter Verwendung kondensiert. Das Ozonid hinterblieb als ganz schwach grünlicher, dickflüssiger Sirup, von geringen Mengen an der Glaswand haftender schmieriger Körner durchsetzt. In kaltem Methanol löste sich nur etwa die Hälfte. Es bestand daher vermutlich auch aus einem Gemisch wie bei den Versuchen von Willstätter, Mayer und Hüni.[1]) Beim Verkochen mit Wasser verlief die Spaltung gemäß den Angaben dieser Autoren.

[1]) A. a. O., S. 112.

Digitized by Google

Das Ozonid aus 3 g Phytol war nach 3 Stunden völlig zerstört, das entstandene gelbe Öl roch esterartig und gleichzeitig ranzig, die wäßrige Lösung war sauer und gab Aldehydreaktionen, mit p-Nitro-phenylhydrazin einen flockigen Niederschlag.

Beim Schütteln mit Wasser bei Raumtemperatur blieb die gleiche Menge Ozonid noch nach 48 Stunden fast völlig unverändert.

Die reduktive Spaltung mit Zinkstaub und Eisessig führte weiter, da sie das Keton reiner lieferte und den Nachweis des kleineren Spaltstückes leicht gestattete.

Reduktive Spaltung des Phytolozonids.

Das Ozonid aus 12 g Phytol wurde nach dem Abdampfen des Äthylchlorids in 80 ccm reinem Äther gelöst, dann mit 13 g Eisessig und 10 g reinem Zinkstaub (Merck) versetzt und 10 Stunden[1]) bis zur vollständigen Spaltung geschüttelt (negative Titansulfatreaktion, auch beim Versetzen der Probe mit Alkohol und schwachem Erwärmen). Der Zinkschlamm wurde abgesaugt und mehrfach mit Äther und dann mit Wasser ausgewaschen. Die Ätherlösung schüttelte man nach der Vereinigung mit dem Waschäther öfters mit kleinen Mengen Wasser aus, dann bis zur völligen Entsäuerung vorsichtig mit Natriumcarbonatlösung. Nach der üblichen Aufarbeitung erhielt man fast die theoretisch zu erwartende Menge ganz schwach gelbliches, fast geruchloses Rohketon. Die entstandene gesättigte Säure wog nur 0,05 g (in anderen Beispielen höchstens 0,15 g). Nach einigen Wochen schieden sich in mehreren Säurepräparaten aus der sirupösen Grundmasse kleine Krystallwarzen aus, die, mit wenig Äther gewaschen, bei 88—91° schmolzen. Ihre geringe Menge erlaubte bisher keine nähere Untersuchung.

Die Waschwässer des Zinkschlammes und der Ätherlösung wurden vereinigt und zur Untersuchung des kleineren Ozonidspaltstückes verwendet.

[1]) Die Reduktion konnte in anderen Versuchen durch Zugabe einiger Tropfen Wasser erheblich beschleunigt werden.

Digitized by Google

Reinigung des Rohketons.

Die Fraktionierung des Ketons lieferte der Hauptmenge nach ein scharf übergehendes, schon recht reines Präparat.

Destilliert 22 g Rohketon (11 mm).
Fraktion 1. 1,1 g bis 174°,
„ 2. 14,0 g von 174,5—175,5°,
„ 3. 1,0 g von 175,5—200°.

Präparat a im Claisenkolben vordestilliert, dann mit Widmer-Aufsatz fraktioniert; Präparat b einmal mit Aufsatz fraktioniert.

Analysen der Mittelfraktionen:

a) 0,2001 g, b) 3,252 mg Subst.: 0,5893 g, 9,57 mg CO_2, 0,2415 g, 3,96 mg H_2O.

Gef. C 80,32, 80,26 H 13,50, 13,62.

Durch Wiederholung der Fraktionierung ließ sich der Kohlenstoffgehalt erhöhen.

Mittelfraktion einer zweiten Fraktionierung (174,8—175,2°, 11 mm): 3,350 mg Subst.: 9,91 mg CO_2, 4,08 mg H_2O.

Gef. C 80,68 H 13,63.

Auch durch einmalige Kondensation mit 1-Naphtylhydrazin-4-sulfosäure wurde bei diesen schon ziemlich reinen Präparaten (im Gegensatz zu den unreineren von Willstätter, Schuppli und Mayer) der Kohlenstoffgehalt auf den für $C_{18}H_{36}O$ berechneten Wert gebracht.

5 g des einmal fraktionierten Ketons lieferten nach der Überführung in das Naphtylhydrazinderivat, Hydrolyse mit Brenztraubensäure und Destillation in allen Versuchen etwa 3,3 g Keton der folgenden Zusammensetzungen:

0,1577, 0,1170 g, 3,045, 3,723 mg Subst.: 0,4656, 0,3454 g, 8,98, 10,99 mg CO_2, 0,1933, 0,1421 g, 3,71, 4,47 mg H_2O.

	$C_{18}H_{36}O$	
Ber.	C 80,51	H 13,53
Gef.	„ 80,52, 80,51, 80,43, 80,51	„ 13,71, 13,60, 13,63, 13,44.

Als Durchschnitt von 5 Analysen von verschiedenen Präparaten errechnen sich 80,50 Proc. C und 13,59 Proc. H.

Auch die Zusammensetzung der Ketonpräparate, welche durch Abbau mit Ozon unter den beschriebenen Bedingungen zu erhalten waren, stimmte am besten mit der Formel $C_{18}H_{36}O$.

Digitized by Google

Das auf diesem Wege dargestellte Keton lieferte ein Semicarbazon vom Schmelzp. 66—67° und war in allen Eigenschaften völlig identisch mit dem durch Chromsäure-Oxydation erhaltenen Produkt.

Siedepunkt bei 708 mm: 294—295° (nach A. Schleiermacher, a. a. O.).

Nachweis von Glykolaldehyd.

Zur Gewinnung des *p-Nitrophenylosazons des Glyoxals* aus den vereinigten Waschwässern wurde am besten folgendermaßen verfahren: Die wäßrigen Auszüge aus der Reduktion des Ozonids von 6 g Phytol (etwa 70 ccm) wurden mit der konz. alkoholischen Lösung von 11 g p-Nitrophenylhydrazin versetzt und auf dem Wasserbade gelinde erwärmt. Nach der Zugabe von 5 ccm Eisessig fielen beim Weitererwärmen der Lösung alsbald 3,4 g des Osazons gut krystallisiert aus, entsprechend 50 Proc. der höchstens zu erwartenden Menge.

Wird das p-Nitrophenylhydrazin wie sonst üblich in 50 Proc. Essigsäure zugegeben, so fällt das Osazon flockig und durch Acetyl-p-nitrophenylhydrazin (Schmelzp. 209° bis 210°, kennzeichnende Löslichkeitsverhältnisse) stark verunreinigt aus. Durch Waschen mit viel Alkohol konnte es jedoch in ungefähr gleicher Ausbeute erhalten werden.

Das p-Nitro-osazon krystallisierte sehr schön in weinroten Nadeln aus Nitrobenzol, dem wenig Benzonitril zugesetzt war. Schmelzp. 311° (korr.) unter Verpuffung, wie in der Literatur beschrieben.[1]) Der Mischschmelzpunkt mit einem Vergleichspräparat (Glykolaldehyd aus Dioxy-maleinsäure dargestellt) ergab keine Depression. Das Methylglyoxal-nitro-osazon schmilzt bei 302—304°.

0,1224 g Subst.: 0,2296 g CO_2, 0,0403 g H_2O. — 0,1317 g Subst.: 30,6 ccm N_2 (21°, 720 mm).

$C_{14}H_{12}N_6O_4$	Ber.	C 51,20	H 3,69	N 25,61
	Gef.	„ 51,17	„ 3,68	„ 25,56.

Zur Analyse war die Substanz im Vakuum auf 130° bis zur Gewichtskonstanz erhitzt worden.

[1]) A. Wohl u. C. Neuberg, B. 33, 3107 (1900).

Digitized by Google

In einem entsprechend ausgeführten Versuch von 12 g Phytol ausgehend, wurden aus den wäßrigen Auszügen durch Zusatz von 13 g Phenylhydrazin in 50 Proc. Essigsäure 3,7 g *Glyoxal-phenylosazon* erhalten (38 Proc. d. Th.). Schmelzpunkt der rautenförmigen, hellgelben Blättchen aus Alkohol 169—170°, nach dreimaligem Umkrystallisieren aus Äther 177°, entsprechend den Literaturangaben.[1]) Der Mischschmelzpunkt ergab keine Depression. Die Methylglyoxal-Verbindung schmilzt bei 148°.

3,535 mg Subst.: 0,7478 ccm N_2 (19°, 721 mm).

$C_{14}H_{14}N_4$ Ber. N 23,53 Gef. 23,46.

In besonders reichlicher Menge ließ sich Glykolaldehyd nach der *katalytischen Hydrierung von Phytolozonid* nachweisen. Die Lösung von 6 g Phytol in 60 ccm Essigester wurde ozonisiert, dann mit 0,5 g Palladium-Calciumcarbonat (entsprechend 15 mg Pd) als Katalysator hydriert. Die Wasserstoffaufnahme hörte bei einem Drittel der berechneten Menge (1 Mol H_2 auf 1 Mol Ozonid) auf, das Ozonid war aber merkwürdigerweise schon völlig gespalten (negative Titansulfatreaktion), und in wäßrigen Auszügen der vom Katalysator abfiltrierten Lösung ließen sich mit Phenylhydrazin 3,0 g Glyoxal-osazon erhalten, entsprechend 65 Proc. d. Th. Die Menge des isolierten Ketons war nicht so befriedigend wie bei dem ersten Reduktionsverfahren.

Zu Vergleichszwecken wurde auch *Allylalkohol* in Essigester ozonisiert. Nach der Reduktion des Ozonids mit Zink und Eisessig erhielt man Glyoxal-osazon in 70 Proc. Ausbeute. Bei der Hydrierung mit katalytisch erregtem Wasserstoff wurde auch in diesem Falle nur ein Bruchteil der berechneten Menge aufgenommen, obwohl das Ozonid völlig reduziert wurde und Glyoxal-osazon in guter Ausbeute isoliert werden konnte. In diesem Beispiel wird ein Teil des Glyoxal-osazons aus Formaldehyd-phenylhydrazon gebildet[2]), da die Reduktion von Allylalkohol-ozonid auch Formaldehyd liefert, im Gegensatz zur Spaltung von Phytol-ozonid. Die Eigenart dieser Erscheinungen wird weiter untersucht.

---

[1]) E. Fischer, B. 26, 96 (1893). E. v. Lippmann, „Über Glyoxalosazon, Formaldehyd-phenylhydrazon und Osazonbildung im allgemeinen." Diss. München 1925.

[2]) H. v. Pechmann, B. 30, 2460 (1897).

Digitized by Google

Synthese des 2,6,10-Trimethyl-14-pentadecanons (VI).

Als Ausgangsmaterial diente ein Präparat von „Farnesol, 100 Proc." der Firma M. Naef u. Co. in Genf, welches, von Geraniol ausgehend, auf dem von L. Ruzicka[1]) eingeschlagenen Wege synthetisiert worden war, und daher sicher die dem natürlichen Farnesol eigene Kohlenstoffkette enthielt. Seine Konstanten entsprachen den in der Literatur beschriebenen.

Siedepunkt bei 10 mm: 158—164° (Hauptmenge 159°).

$d_4^{25} = 0{,}8875$, $n_D^{25} = 1{,}4856$, M_D für $C_{15}H_{26}O$ Ber. 71,59 Gef. 71,83.

3,604 mg Subst.: 10,51 mg CO_2, 3,76 mg H_2O.

$C_{15}H_{26}O$	Ber.	C 81,08	H 11,71
	Gef.	„ 79,53	„ 11,68.

Außerdem war in einem Vorversuch die Synthese mit 10 g natürlichem Farnesol der Firma Haarmann u. Reimer, Holzminden, durchgeführt worden. Dieses Präparat war aus Moschuskörnern (Hibiscus Abelmoschus L.) gewonnen und über den Phtalsäureester gereinigt.

Siedepunkt bei 11—12 mm: 161—166°.

$d_4^{25} = 0{,}8862$, $n_D^{25} = 1{,}4855$, M_D Gef. 71,93.

3,270 mg Subst.: 9,74 mg CO_2, 3,43 mg H_2O.

Gef. C 81,23 H 11,74.

Der daraus durch Hydrierung gewonnene gesättigte Alkohol und alle folgenden Produkte, auch das Semicarbazon des gewünschten Ketons, zeigten vollkommen identische Eigenschaften mit den Produkten aus dem synthetischen Farnesol.

2,6,10-Trimethyl-12-dodecanol (Hexahydro-farnesol) (X).

Die Hydrierung von Farnesol wurde zunächst in Methanol mit Palladium-Calciumcarbonat versucht, da unter diesen Bedingungen Geraniol sich schnell und quantitativ in Tetrahydro-geraniol hatte überführen lassen. Beim Farnesol wurden jedoch 15 Proc. mehr als die berechnete

[1]) a. a. O.

Digitized by Google

Wasserstoffmenge aufgenommen und im Hydrierungsprodukt fanden sich etwa 40 Proc. 2,6,10-Trimethyl-dodecan (Farnesan).

Auch bei Anwendung anderer Lösungsmittel und anderer Katalysatorpräparate wurde stets der Kohlenwasserstoff in beträchtlicher Menge erhalten. Die Hydrierung in 80 Proc. Methanol mit Palladiumchlorür als Katalysator verwandelte z. B. nicht weniger als $^4/_5$ des eingesetzten Alkohols in den Kohlenwasserstoff.

Das *2,6,10-Trimethyl-dodecan* (Farnesan) siedet in reinem Zustande (über Natrium destilliert) unter 11 mm Druck bei 119,5—120°.

$d_4^{25} = 0{,}7682$, $n_D^{25} = 1{,}4303$, M_D für $C_{15}H_{32}$ Ber. 71,74 Gef. 71,42.

Es ist gegen Brom in Chloroform völlig beständig, Permanganat in Eisessig wirkt langsam ein. Das wasserklare, geruchlose Öl ist bedeutend leichtflüssiger als der Alkohol und zum Unterschied von diesem in kaltem Methanol und Eisessig schwer löslich.

Die Bildung des unerwünschten Nebenproduktes ließ sich durch Acetylierung des Farnesols und Hydrierung des Essigsäureesters einschränken.

22 g Farnesol in 20 ccm trocknes Benzol wurden mit 30 ccm Essigsäureanhydrid 4 Stunden lang auf dem siedenden Wasserbade erwärmt. Das Acetylderivat destillierte nach einem geringen Vorlauf konstant bei 167—169° (10 mm). Auch mit Essigsäureanhydrid in Pyridin verlief die Acetylierung glatt und vollständig.

Die Hydrierung in 30 ccm Äthylacetat mit 4 g Palladium–Calciumcarbonat[1]) (entsprechend 0,1 g Pd) war in 4 Stunden beendet, nach Aufnahme von 5 Proc. mehr als der berechneten Menge Wasserstoff. Die Lösung war gegen Brom beständig. Nach dem Abfiltrieren des Katalysators und Verdampfen des Lösungsmittels wurde durch 1stündiges Erwärmen mit 50 Proc. methylalkoholischer Lauge verseift.

Die Fraktionierung mit dem Widmer-Aufsatz lieferte 5,8 g Farnesan, die bei 118° (10 mm) übergingen und 14,0 g

[1]) Dargestellt nach M. Busch u. H. Stöwe, B. 49, 1064 (1916).

Digitized by Google

des gesättigten Alkohols vom Siedep. 148—154°. Er enthielt noch sehr wenig Kohlenwasserstoff.

3,678 mg Subst.: 10,71 mg CO_2, 4,61 mg H_2O.

$C_{15}H_{32}O$	Ber. C 78,86	H 14,13
	Gef. „ 79,42	„ 14,03.

Ganz rein siedet das *2,6,10-Trimethyl-12-dodecanol* bei 151—152,5° (10 mm).

$d_4^{25} = 0{,}8491$, $n_D^{25} = 1{,}4487$, M_D für $C_{15}H_{32}O$ Ber. 72,99 Gef. 72,92.

2,6,10-Trimethyl-12-bromdodecan.

Die besten Ausbeuten wurden bei Anwendung von Phosphor-tribromid erhalten.

Zu 14 g Hexahydro-farnesol ($^6/_{100}$ Mol) in 20 ccm Ligroin (Siedep. 80—90°) wurde unter Außenkühlung mit Eis die Lösung von 15 g Phosphor-tribromid in 20 ccm Ligroin gegeben. Nach 12stündigem Stehen bei Raumtemperatur wurde das Gemisch 4 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Nach dem Zersetzen des überschüssigen Phosphorhalogenids, Waschen und Trocknen wurde das Bromid destilliert. Nach einer geringen Menge Vorlauf sott es bei ungefähr gleicher Temperatur wie der Alkohol (150—154°). Erhalten 13,2 g.

0,4334 g Subst.: 14,05 ccm $^n/_{10}$-KOH.

$C_{15}H_{31}Br$	Ber. Br 27,45	Gef. Br 25,91.

Aus dem sirupartigen Rückstand konnte durch Verseifung mit alkoholischem Kali und Destillation etwas Hydrofarnesol zurückgewonnen werden.

2,6,10-Trimethyl-14-pentadecanon (VI).

Der erkalteten Auflösung von 1,40 g Natrium in 25 ccm absolutem Alkohol wurden 8,60 g Acetessigester und dann 19,0 g Hexahydro-farnesylbromid ($^1/_{15}$ Mol) zugesetzt. Man ließ 2 Stunden bei Raumtemperatur stehen und erwärmte dann 8 Stunden am Rückfluß, bis die Lösung nur noch schwach alkalisch reagierte.

Der substituierte Acetessigester wurde nur in einem Vorversuch isoliert (Siedep. 192—195°, 10 mm), im Haupt-

Digitized by Google

versuch nahm man zur Vermeidung von Verlusten die Ketonspaltung gleich in dem Reaktionsgemisch vor. Die Lösung wurde mit 250 ccm 3-proc. methylalkoholischer Kalilauge 24 Stunden bei Raumtemperatur stehen gelassen, schließlich noch 2 Stunden erwärmt. Unter diesen Bedingungen verlief die Spaltung am glattesten, die Menge der als Nebenprodukt auftretenden Säure war gering (3,0 g). Die Neutralanteile wurden nach dem Abdestillieren des Methanols und Versetzen der alkalischen Lösung mit Wasser in Äther aufgenommen, und der fraktionierten Destillation mit Widmer-Aufsatz unterworfen. Nach 4,3 g Vorlauf bis 168°, der zum Teil aus Hydrofarnesol bestand (Siedep. 153°), destillierten 8,7 g von 168—174°. Durch Wiederholung der Fraktionierung wurde ein bei 164—168° siedender Vorlauf entfernt und das bei 172—174° (10 mm) schwach grünlich übergehende Keton isoliert. Nach der Reinigung über das Semicarbazon destillierte das *Trimethyl-pentadecanon* völlig farblos bei 173—174° (Hauptmenge 173,5—174°).

Siedepunkt bei 708 mm (nach A. Schleiermacher): 295—296°. d_4^{25} = 0,8317, n_D^{25} = 1,4435, M_D für $C_{18}H_{36}O$ Ber. 85,33 Gef. 85,60.

3,653 mg Subst.: 10,79 mg CO_2, 4,36 mg H_2O.

$C_{18}H_{36}O$	Ber.	C 80,51	H 13,53
	Gef.	„ 80,56	„ 13,36.

Das *Semicarbazon* schmolz nach zweimaliger Umkrystallisation aus Methanol bei 66—67°. Ein Mischschmelzpunkt mit dem Semicarbazon des Ketons aus Phytol zeigte keine Erniedrigung.

4,596 mg Subst.: 0,521 ccm N_2 (18°, 714 mm).

$C_{19}H_{39}ON_3$	Ber.	N 12,92	Gef. N 12,50.

Mit dem Kaliumsalz der 1-Naphtylhydrazin-4-sulfosäure kondensiert, bildete das Keton ein Derivat, das in gelblichen Nädelchen aus Methanol krystallisierte und das gleiche, allerdings nicht sehr eindeutige Verhalten des Abkömmlings vom Keton aus Phytol zeigte (Sintern bei etwa 140° und Schmelzen bei 163—165° unter Gasentwicklung).

Digitized by Google

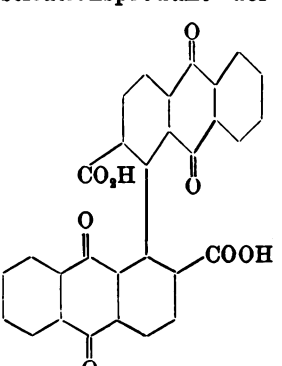
Über einen optisch aktiven Küpenfarbstoff ohne asymmetrisches Kohlenstoffatom; d- und l-1,1'-Dianthrachinonyl-2,2'-dicarbonsäure. Zur Stereochemie aromatischer Verbindungen, VI[1]);

von *Richard Kuhn* und *Otto Albrecht.*

[Aus dem Labor. für allgem. und analyt. Chemie der Eidgen. Techn. Hochschule Zürich.)

(Eingelaufen am 9. Mai 1928.)

Die R. Scholsche Synthese[2]) des technisch wichtigen Indanthren-goldorange G (Pyranthron) beruht auf doppelter intramolekularer Wasserabspaltung aus dem 2,2'-Dimethyl-1,1'-dianthrachinonyl. Oxydiert man die Methylgruppen dieses Zwischenproduktes zu Carboxylen[3]), so gewinnt man in der 1,1'-Dianthrachinonyl-2,2'-dicarbonsäure eine Verbindung, die als o,o'-Disubstitutionsprodukt der Diphensäure auf-



gefaßt werden kann. Wir haben uns die Frage gestellt, ob auch in diesem Falle die von J. Kenner[4]) an o-substituierten Diphensäuren entdeckten Spiegelbildisomerien ver-

[1]) V. Mitteilung: A. **458**, 221 (1927).

[2]) B. **40**, 1691 (1907); **43**, 346 (1910).

[3]) R. Scholl, B. **40**, 1691, und zwar S. 1698 (1907); R. Scholl u. C. Tänzer, A. **433**, 163, und zwar S. 173 (1923).

[4]) G. H. Christie u. J. Kenner, Soc. **121**, 614 (1922), vgl. Anm. 3 auf der folgenden Seite.

Digitized by Google

wirklicht werden können. Das ist in der Tat der Fall. Wenn man das primäre Chininsalz der 1,1'-Dianthrachinonyl-2,2'-dicarbonsäure aus Chloroformlösung mit Petroläther fraktioniert fällt, so findet man die leicht löslichen Fraktionen viel stärker rechts drehend als die schwerer löslichen. Durch 15 maliges Auskochen einer etwas schwerer löslichen Fraktion mit Äthylalkohol ist es gelungen, das Chininsalz der optisch reinen d-Säure zu erhalten. Das Drehungsvermögen des Salzes, das praktisch konstant geworden war, betrug in Pyridinlösung $[\alpha]_D^{18} = +369^0$. Die Zerlegung des Salzes erfolgte durch verdünnte Salzsäure bei 60—70°. Für die freie Säure fanden wir

$$[\alpha]_D^{19} = +346^0 \text{ (in } {}^n/_{10}\text{-NaOH)}.$$

Aus den in Alkohol[1]) leicht löslichen Chininsalzfraktionen wurde eine Säure von $[\alpha]_D^{18} = -237^0$ (in $^n/_{10}$-NaOH) erhalten. Der Schmelzpunkt der d-Säure war auffallend unscharf. Nachdem schon bei 184° starkes Sintern stattgefunden hatte, schmolz die Substanz gegen 260° unter starker Rotfärbung. Als aber d- und l-Säure im umgekehrten Verhältnis der $[\alpha]_D$-Werte gemischt wurden, stieg der Schmelzpunkt auf 351—353° (unter Zersetzung) und lag dem Schmelzpunkt der d,l-Säure 355—356,5° (unter Zersetzung) ganz nahe.

Die Isolierung der optischen Antipoden beweist, daß in der Dianthrachinonyl-dicarbonsäure die beiden Anthrachinonreste nicht in ein und derselben Ebene liegen können. Die Ursache der räumlichen Einstellung ist entsprechend den Darlegungen für die substituierten Diphensäuren[2]) in der Raumbeanspruchung und den Feldwirkungen der einzelnen Atomgruppen zu suchen. Wir möchten auch auf den Umstand hinweisen, daß hier die erste Verbindung dieser Art[3])

[1]) Das in Chloroform-Petroläther schwer lösliche Salz ist in Alkohol leichter löslich.

[2]) R. Kuhn u. O. Albrecht, IV. Mitteilung, A. **455**, 272, und zwar S. 276ff. (1927).

[3]) G. H. Christie u. J. Kenner, Soc. **121**, 614 (1922); **123**, 779 (1923); G. H. Christie, C. W. James u. J. Kenner, Soc. **123**, 1948 (1923); G. H. Christie, A. Holderness u. J. Kenner, Soc. **129**, 671 (1926); J. Kenner, Chem. and Ind. **46**, 218 (1927); F. Bell und

Digitized by Google

vorliegt, die frei von Stickstoff- und Halogenatomen[1]) ist. Besonderes Interesse beansprucht die Dianthrachinonyldicarbonsäure als erster optisch aktiver Küpenfarbstoff. Wir haben gefunden, daß bei der Verküpung mit Natriumhydrosulfit in alkalischer Lösung das Drehungsvermögen erhalten bleibt. Aus der roten Küpe läßt sich durch Sauerstoff das Ausgangsmaterial ohne Einbuße an optischer Aktivität zurückgewinnen. Die Stabilität der d- und l-Dianthrachinonyl-dicarbonsäure ist erstaunlich groß. In zahlreichen Racemisierungsversuchen war ein Rückgang des Drehungsvermögens erst bemerkbar, wenn schon Anzeichen beginnender Zersetzung vorlagen.

R. Willstätter[2]) hat erstmals versucht, eine Spaltung von Racematen durch Adsorption zu erzielen, indem er Alkaloidsalzlösungen mit Wolle behandelte. Er konnte jedoch keine optische Aktivierung beobachten. C. W. Porter und H. K. Ihrig[3]) haben mitgeteilt, daß von den Kuppelungsprodukten aus aktiver m-Aminomandelsäure mit β-Naphtol die d-Form von Wolle schneller gebunden wird als die l-Form. Auch G. T. Morgan und D. G. Skinner[4]) beschreiben Unterschiede in der Geschwindigkeit des Färbevorganges bei stereoisomeren Azofarbstoffen.

Aber W. R. Brode und R. Adams[5]) konnten bei sorgfältiger Nachprüfung die Angabe von Porter und Ihrig nicht bestätigen und sie ziehen auch die Befunde von Morgan und Skinner mit Rücksicht auf die Geringfügigkeit der Effekte in Zweifel.

J. Kenyon, Chem. and Ind. 45, 864 (1926); F. Bell u. P. H. Robinson, Soc. 131, 1695, 2234 (1927); E. E. Turner u. R. J. W. Le Fèvre, Chem. and Ind. 45, 831 (1926); W. H. Mills, Chem. and Ind. 45, 883, 905 (1926); J. Meisenheimer u. M. Höring, B. 60, 1425 (1927); L. Mascarelli, Atti R. Accad. Lincei (Roma), Rend. (6) 6, 60 (1927); C. 1927, II, 2669; R. Kuhn u. O. Albrecht, A. 455, 272 (1927); 458, 221 (1927).

[1]) Nach einer vorläufigen Mitteilung von J. Kenner [Chem. and Ind. 46, 218 (1927)], die noch keine experimentellen Belege enthält, konnte er auch die 6,6'-Dimethoxy-diphensäure spalten.

[2]) B. 37, 3758 (1904).

[3]) Am. Soc. 45, 1990 (1923).

[4]) Soc. 127, 1731 (1925).

[5]) Am. Soc. 48, 2193, 2202 (1926).

Digitized by Google

Unsere Versuche aus der Küpe von d,l-Dianthrachinonyldicarbonsäure Viscose und Wolle (Flanell und Haare von Angorakaninchen) asymmetrisch anzufärben, sind bisher ohne Erfolg geblieben.

Beschreibung der Versuche.

I. Zur Darstellung der 1,1'-Dianthrachinonyl-2,2'-dicarbonsäure.

Nach dem Vorgange von R. Scholl[1]) haben wir 2,2'-Dimethyl-1,1'-dianthrachinonyl aus 1-Jod-2-methyl-anthrachinon dargestellt und zur Dicarbonsäure oxydiert.

1-Jod-2-methyl-anthrachinon wurde in einer Ausbeute von 71 Proc. d. Th. aus 1-Amino-2-methyl-anthrachinon erhalten und bildete nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig braune, vierseitige Blättchen vom Schmelzp. 172,5—173,5° (korr.), 168—169° (unkorr.). R. Scholl gibt den Schmelzp. 169—169,5° an. Unter Anwendung der Ullmannschen Kondensation erhielten wir nach dem Verfahren des gleichen Autors das *2,2'-Dimethyl-1,1-dianthrachinonyl* in einer Ausbeute von 30 bis 45 Proc. d. Th., berechnet auf gereinigtes Material. Das gleichzeitig entstandene Methyl-anthrachinon haben wir durch zweimaliges Auskochen mit Aceton entfernt. Schmelzp. 367—368° (korr.) unter Dunkelfärbung. Aus Eisessig krystallisiert die Verbindung in kurzen, gelben, oben abgeschrägten Prismen vom Schmelzp. 369—370° (korr.). Aus Xylol erhielten wir in Übereinstimmung mit R. Scholl gelbe Prismen, für welche dieser Autor den Schmelzp. 366—367° (korr.) angibt.

1,1'-Dianthrachinonyl-2,2'-dicarbonsäure konnten wir durch Oxydation mit Chromsäure in Eisessig nach dem Vorgange von R. Scholl und C. Tänzer[2]) nur in Ausbeuten von 8—10 Proc. d. Th. erhalten. Zusatz von Perhydrol verbesserte die Ausbeute nicht. Dies gelang auch nicht, als die Oxydation mit 180 Teilen einer Acetanhydrid-Eisessigmischung (2 : 1) und 1 Teil Chromsäure bei einer wenig unter dem Siedepunkt der Lösung liegenden Temperatur ausgeführt wurde. In allen Fällen konnte der größte Teil des unveränderten Dimethylproduktes zurückgewonnen werden.[3])

---

[1]) B. **40**, 1691, und zwar S. 1696 (1907); **43**, 346 (1910); A. **433**, 163, und zwar S. 173 (1923). Vgl. auch D.R.P. 184495, Friedländer **9**, 794; D.R.P. 215006, **9**, 795; M. **34**, 1011, und zwar S. 1024 (1913).

[2]) A. **433**, 163, und zwar S. 173 (1923).

[3]) Der I. G. Farbenindustrie A.-G. Werk Ludwigshafen, die uns später durch Überlassung von 1,1'-Dianthrachinonyl-2,2'-dicarbonsäure freundlichst unterstützt hat, möchten wir auch an dieser Stelle aufrichtig danken.

Digitized by Google

II. Reinigung.

Nach dem Vorschlage von R. Scholl und C. Tänzer[1]) reinigten wir die Säure über das Natriumsalz, welches wir in kleinen, 4seitigen, häufig nach dem Grundriß eines Rhombus geformten Blättchen neben wenigen spindelförmigen Krystallen erhielten. Die angeführten Autoren beschreiben das Natriumsalz als spindelförmige Blättchen. (Aus der erkaltenden Lösung des Natriumsalzes waren erst rötliche Krystalle ausgefallen, die dann an der Luft gelb geworden waren.) Durch langsames Einfließenlassen der heißen wäßrigen Lösung des Natriumsalzes in überschüssige, verdünnte Salzsäure wurde die freie Säure nach kurzem Aufkochen in einheitlichen, mikroskopisch kleinen, gelben Stäbchen erhalten, die an den Enden rundlich zugespitzt sind. Sie schmolzen bei 355—356,5° unter schwacher Zersetzung, nachdem die Substanz einige Grade tiefer unter Dunkelfärbung zusammengesintert war. R. Scholl und C. Tänzer fanden den Schmelzpunkt bei 355—355,5°. Zur Analyse wurde etwa 6 Stunden im Hochvakuum bei 170° getrocknet.

4,010 mg Subst.: 1,00 mg H_2O, 10,55 mg CO_2.

$C_{30}H_{14}O_5$	Ber. C 71,70	H 2,81
	Gef. „ 71,75	„ 2,79.

Beim fraktionierten Umkrystallisieren aus Alkohol fielen nach einigem Stehen gelbe, gerade auslöschende, an den Enden abgeschrägte, meist aber durch 2 schiefe Flächen zugespitzte Blättchen von wechselnder Breite aus, die sich bei 354—355,5° verflüssigten (unter schwacher Zersetzung, wie auch bei den folgenden Angaben). Als II. Fraktion (Hauptmenge) erhielten wir neben den erwähnten Formen auch Stäbchen, die an den Enden durch zahlreiche Flächen oder rundlich zugespitzt waren und bei 353—354,5° schmolzen. Aus der Mutterlauge der III. Fraktion vom Schmelzp. 353—355° schieden sich abgerundete Stäbchen von etwas verschiedener Breite aus. Die angeführten Autoren erhielten die Säure aus dem gleichen Lösungsmittel in weidenblattförmigen Krystallen. In Übereinstimmung mit ihren Angaben schießen beim langsamen Abkühlen einer Eisessiglösung spindelförmige Krystalle an, denen sich aber im Laufe mehrerer Tage abgeschrägte Stäbchen beigesellen. Rasch abgekühlt läßt das gleiche Lösungsmittel zugespitzte Blättchen neben parallel abgeschrägten Stäbchen ausfallen, die beide etwas verschieden auslöschen. Der Schmelzpunkt lag bei 354,5—356°.

III. Zerlegung in optisch aktive Komponenten.

Zur Spaltung eignen sich die primären Brucin- oder Morphinsalze nicht, obwohl das Brucinsalz aus Aceton

[1]) A. **433**, 163, und zwar S. 173 (1923).

Digitized by Google

krystallisiert erhalten werden kann. Hingegen gelingt die Zerlegung über das saure Chininsalz, das leicht aus Aceton oder Alkohol fraktioniert krystallisiert, oder aus Chloroform mit Äther fraktioniert gefällt werden kann. Hier sei der letztere Weg beschrieben.

7,58 g Chininhydrat (1 Mol) wurden in 200 ccm Chloroform gelöst und langsam 10,06 g 1,1'-Dianthrachinonyl-2,2'-dicarbonsäure in die siedende Lösung eingetragen. Nach dem Einengen auf 160 ccm wurden die Chininsalze durch vorsichtigen Ätherzusatz unter stetem Reiben mit einem Glasstab ausgefällt.

Die I. Fraktion wurde mit 65 ccm Äther erst etwas ölig, dann in gelbroten, doppelbrechenden Flocken, welche trocken 9 g wogen (54,4 Proc. d. Th. berechnet auf primäres, wasserfreies Salz), ausgefällt. Falls das Chloroform durch Äther nicht vollständig verdrängt wird, kann sich das Chininsalz im Exsiccator verflüssigen. Schmelzpunkt unscharf bei etwa 196—210° unter Zersetzung.

$$[\alpha]_D^{17} = (+2{,}90° \cdot 100) : (0{,}7 \cdot 2{,}58) = +\ 160{,}6° \text{ in Pyridin.}$$

Als II. Fraktion wurden 5,5 g (33 Proc. d. Th.) gelbe Flocken aus dem Filtrat von I nach Zusatz von weiteren 40 ccm Äther erhalten. Schmelzpunkt unscharf bei etwa 196—210° unter Zersetzung $[\alpha]_D^{18}$ = etwa +185° (ungenau wegen anhaftendem Chloroform).

Eine III. Fraktion von 1,3 g (7,9 Proc. d. Th.) erhielten wir aus der Mutterlauge von II nach Zugabe von 160 ccm Äther. Schmelzpunkt unscharf bei etwa 200° unter Zersetzung.

$$[\alpha]_D^{17} = (+3{,}58° \cdot 100) : (0{,}7 \cdot 1{,}69) = +\ 302{,}6° \text{ in Pyridin.}$$

Die Mutterlauge von III, völlig zur Trockne verdampft, lieferte als *IV. Fraktion* noch 0,7 g (4,2 Proc. d. Th.) leichter lösliches Chininsalz.

$$[\alpha]_D^{17} = (+2{,}78° \cdot 100) : (0{,}7 \cdot 1{,}64) = +\ 242{,}2° \text{ in Pyridin.}$$

l-1,1'-Dianthrachinonyl-2,2'-dicarbonsaures Chinin ist in Alkohol leicht löslich und läßt sich durch Extraktion der einzelnen Chininsalzfraktionen gewinnen. Nach 3maligem Auskochen der I. Fraktion, erst mit 180 ccm, dann zweimal mit 100 ccm 96 proc. Alkohol, hinterblieben 4,6 g schwer lösliches Chininsalz, für welches wir fanden

$$[\alpha]_D^{17} = (+2{,}14° \cdot 100) : (0{,}7 \cdot 1{,}027) = +\ 297{,}7° \text{ in Pyridin.}$$

Der auf die Hälfte eingeengte erste alkoholische Auszug

Digitized by Google

ließ nach einigem Stehen 0,65 g leicht lösliches Chininsalz ausfallen, welches drehte

$$[\alpha]_D^{18} = (-0{,}36° \cdot 100) : (0{,}7 \cdot 0{,}703) = -73{,}2°$$ in Pyridin.

Nach völligem Verdampfen des Lösungsmittels hinterblieb 1 g Chininsalz von

$$[\alpha]_D^{18} = (-0{,}53° \cdot 100) : (0{,}7 \cdot 1{,}023) = -74°$$ in Pyridin.

Beim Einengen des vereinigten 2. und 3. alkoholischen Auszuges auf etwa 50 ccm krystallisierten 0,9 g Chininsalz vom Zersetzungsp. 193° (korr.) aus.

$$[\alpha]_D^{18} = (-0{,}62° \cdot 100) : (0{,}7 \cdot 0{,}787) = -110{,}7°$$ in Pyridin.

Das leichter lösliche Chininsalz läßt sich durch Umfällen aus Chloroform–Äther weiter reinigen. Etwa 0,6 g Chininsalz von $[\alpha]_D^{18} = -73{,}2°$ wurden in 8 ccm Chloroform gelöst und durch Zusatz von Äther eine Kopffraktion von

$$[\alpha]_D^{17} = (-0{,}17° \cdot 100) : (0{,}7 \cdot 0{,}402) = -81{,}3°$$ in Pyridin

ausgefällt. Die Endfraktion wurde nochmals in Chloroform gelöst und mit Äther eine schwer lösliche Fraktion von

$$[\alpha]_D^{17} = (-0{,}19° \cdot 100) : (0{,}5 \cdot 0{,}468) = -81{,}2°$$ in Pyridin

erhalten, der Rest drehte

$$[\alpha]_D^{17} = (-0{,}13° \cdot 100) : (0{,}5 \cdot 0{,}38) = -68{,}4°$$ in Pyridin.

d-1,1'-Dianthrachinonyl-2,2'-dicarbonsaures Chinin ist in Alkohol schwer löslich und wurde gewonnen durch häufiges Auskochen der II. Fraktion mit diesem Lösungsmittel. Nach 4maligem Auskochen, erst mit 100 ccm, dann dreimal mit 50 ccm 96 proc. Alkohol stieg das Drehungsvermögen auf

$$[\alpha]_D^{17} = (+1{,}25° \cdot 100) : (0{,}7 \cdot 0{,}573) = +311{,}6°$$ in Pyridin.

Nach weiterem 5maligem Auskochen mit je 50 ccm Alkohol war

$$[\alpha]_D^{17} = (+1{,}76 \cdot 100) : (0{,}7 \cdot 0{,}697) = +360{,}7°$$ in Pyridin.

Wiederholung des Auskochens ergab nach Anwendung von 70, 50, 100 ccm Alkohol

$$[\alpha]_D^{19} = (+2{,}02° \cdot 100) : (0{,}7 \cdot 0{,}787) = +366{,}7°$$ in Pyridin.

Digitized by Google

Nach weiterem Auskochen mit 100, dann mit 50 ccm Alkohol fanden wir

$$[\alpha]_D^{19} = (+1{,}93^0 . 100) : (0{,}7 . 0{,}75) = + 367{,}6^0 \text{ in Pyridin.}$$

Nochmals ausgekocht mit 50 ccm Alkohol hinterblieb ein Rückstand von 0,85 g vom Schmelzp. 249—250° (korr.) unter Zersetzung, welcher drehte

$$[\alpha]_D^{18} = (+1{,}25^0 . 100) : (0{,}7 . 0{,}484) = + 369^0 \text{ in Pyridin.}$$

l-1,1'-Dianthrachinonyl-2,2'-dicarbonsäure. Zur Zerlegung wurden 0,8 g fein pulverisiertes Chininsalz von $[\alpha]_D^{18} = -110{,}7^0$ dreimal mit 20 ccm etwa 2 n-Salzsäure $^3/_4$ Stunden auf 60—70° erwärmt. Durch Umfällen aus $^n/_{10}$-NaOH/HCl (wie beim Ausgangsmaterial angegeben) wurde die aktive Säure in mikrokrystalliner Form erhalten. Sie sintert von 184° an, bildet bei 194° (unkorr.) einen durchsichtigen, an der Wand klebenden Kegel, der sich allmählich zu einem Tropfen zusammenzieht und bei 273° (unkorr.) einen Meniskus bildet.

$$[\alpha]_D^{18} = (-1{,}12^0 . 100) : (0{,}7 . 0{,}675) = - 237^0 \text{ in } ^n/_{10}\text{-NaOH.}$$

d-1,1'-Dianthrachinonyl-2,2'-dicarbonsäure. 0,8 g 15mal mit Alkohol ausgekochtes Chininsalz wurde in gleicher Weise zerlegt. Die aus $^n/_{10}$-NaOH/HCl in mikrokrystalliner Form erhaltene Säure (chininfrei, mit Phosphorwolframsäure geprüft) sintert von 184° an, bildet bei 195° einen durchscheinenden Kegel, der in nicht genau reproduzierbarer Weise gegen 260° zu einer roten Schmelze zusammenfließt.

$$[\alpha]_D^{19} = (+ 3{,}40^0 . 100) : (0{,}7 . 1{,}404) = + 346^0 \text{ in } ^n/_{10}\text{-NaOH.}$$

Zur Analyse wurde erst 6 Stunden bei 110° im Vakuum, dann 4 Stunden bei 160—170° im Hochvakuum getrocknet.

3,670 mg Subst.: 1,105 mg H_2O, 9,63 mg CO_2.

$C_{30}H_{14}O_8$	Ber.	C 71,70	H 2,81
	Gef.	„ 71,56	„ 3,36.

Die Rotationsdispersion in $^n/_{10}$-NaOH bei 19° ist, wie folgende Tabelle zeigt, normal.

Digitized by Google

Linie	λ	α	K	$\overline{K}$
C	6563 Å.-E.	+ 2,40°	$3{,}58 \cdot 10^{12}$	—
D	5893	+ 3,40	$3{,}62 \cdot 10^{12}$	$3{,}59 \cdot 10^{12}$
Hg	5463	+ 4,39	$3{,}58 \cdot 10^{12}$	—

Synthese der Antipoden zur d,l-Säure. Nach dem Zusammenmischen der d- und l-Säure im umgekehrten Verhältnis des Drehungsvermögens lag der Schmelzpunkt bei 351—353° unter Zersetzung, während die zur Spaltung verwendete 1,1'-Dianthrachinonyl-2,2'-dicarbonsäure am gleichen Thermometer sich bei 355—356,5° unter Zersetzung verflüssigte. Aus $^n/_{10}$-NaOH/HCl umgefällt, krystallisierte die synthetische Säure in feineren Stäbchen als die Ausgangssäure, die bei der ersteren häufig büschelig vereinigt und auch etwas gekrümmt waren.

IV. Racemisierungsversuche.

1. *In $^n/_{10}$-NaOH bei 140—160°.* Eine Lösung von etwa 0,04 g d-1,1'-Dianthrachinonyl-2,2'-dicarbonsäure in 5 ccm $^n/_{10}$-NaOH, welche die Polarisationsebene des Lichtes um $\alpha_D = + 1{,}63°$ ablenkte, drehte nach $6^1/_2$stündigem Erhitzen im Rohr auf 140—160° $\alpha_D = + 1{,}60°$. Dabei hatte sich die ursprünglich gelbe Lösung nach Rot verfärbt, es war außerdem eine schwache Trübung entstanden, von welcher abfiltriert wurde.

2. *In Acetanhydrid bei 99°.* Eine Lösung von etwa 0,05 g d-Säure in 5 ccm Acetanhydrid mit einem $\alpha_D = + 0{,}33°$ wurde $7^1/_2$ Stunden in einer zugeschmolzenen Ampulle aus Jenaerglas im siedenden Wasserbad erhitzt und drehte dann $\alpha_D = + 0{,}33°$.

3. *In siedendem Acetanhydrid.* Eine Probe der d-Säure von

$$[\alpha]_D^{17} = (+ 0{,}82° \cdot 100) : (0{,}7 \cdot 1{,}168) = + 100{,}3° \text{ in } E_{13}$$

wurde während $3^1/_2$ Stunden in Acetanhydrid gekocht und durch Wasserzusatz wieder ausgefällt. Das Drehungsvermögen ging dabei zurück auf

$$[\alpha]_D^{17} = (+ 0{,}44° \cdot 100) : (0{,}7 \cdot 0{,}8026) = + 78{,}3° \text{ in } E_{13}.$$

Die regenerierte Säure war etwas dunkler gefärbt, was wohl auf beginnende Zersetzung zurückzuführen ist.

Digitized by Google

4. *Verküpung.* Verküpt man die 1,1'-Dianthrachinonyl-2,2'-dicarbonsäure in $^n/_{10}$-NaOH, so scheidet sich aus der — über dunklere Zwischenprodukte entstandenen — roten Küpe bald ein roter Körper aus. Auch bei Anwendung von Oxydationsmitteln (H_2O_2, Brom) konnte diese rote Küpe nicht reoxydiert werden. Dies gelingt leicht durch Schütteln mit Luft, wenn man die Verküpung in etwa $^n/_4$-NaOH vornimmt. 2 ccm einer Lösung von 0,2051 g d-Säure in 10 ccm $^n/_{10}$-NaOH, für welche wir fanden:

$$[\alpha]_D^{18} = (+ 2{,}12^0 . 100) : (0{,}5 . 2{,}05) = + 206{,}7^0,$$

wurden mit einer Lösung von 1,5 ccm 1 n-NaOH + 3,5 ccm Wasser + 0,25 g Natriumhydrosulfit versetzt. Die klare rote Küpe war zu dunkel zum Polarisieren und wurde zur Entscheidung, ob Racemisierung eingetreten sei, durch Einleiten von Sauerstoff reoxydiert. Die rasch gelb gewordene Lösung drehte

$$[\alpha]_D^{7} = (+ 0{,}74^0 . 100) : (0{,}5 . 0{,}683) = + 216{,}7^0.$$

Bei einem anderen Versuch wurden etwa 0,1 g d-Säure in 6 ccm $^n/_4$-NaOH mit 0,2 g Natriumhydrosulfit verküpt. Die aus der reoxydierten Küpe ausgefällte Säure drehte

$$[\alpha]_D^{18} = (+ 0{,}695^0 . 100) : (0{,}7 . 1) = + 99{,}3^0 \text{ in } E_{13},$$

während sich für die zur Verküpung verwendete Säure ergeben hatte:

$$[\alpha]_D^{18} = (+ 0{,}82^0 . 100) : (0{,}7 . 1{,}168) = + 100{,}3^0 \text{ in } E_{13}.$$

Versuche zur asymmetrischen Färbung. Die verwendeten Fasern (5 g Viscose, bzw. 3 g Haare von einem Angorakaninchen) wurden bei 50° während 30 Minuten in eine Küpe, bereitet aus 0,2 g d,l-Säure, 0,8 g Natriumhydrosulfit und 50 ccm $^n/_4$-NaOH eingelegt. Durch mehrstündige Extraktion des getrockneten Materials mit E_{13} ließ sich der Farbstoff nur teilweise zurückgewinnen. Die erhaltenen Lösungen waren inaktiv. Die für die Kaninchenhaare verwendete Küpe wurde nach dem Ausfärben durch Sauerstoff reoxydiert, wies dann aber keine Drehung auf. In entsprechender Weise wurden 2 g Flanell in $^n/_7$-NaOH angefärbt. Extraktion mit E_{13} lieferte nur inaktiven Farbstoff.

(Geschlossen am 19. Juni 1928.)

Digitized by Google

Über den Mechanismus der Oxydationsvorgänge. XIV.[1]

Die Aktivierung des Sauerstoffs durch Eisen;

von *Heinrich Wieland* und *Wilhelm Franke.*

Mit 18 Figuren im Text.

[Aus dem Chem. Laboratorium der Bayr. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingelaufen am 7. April 1928.)

Inhaltsübersicht.

	Seite
Einleitung	102
I. Über einfache Autoxydations-Systeme	108
Autoxydation gepufferter Fe^{II}-Lösungen	109
Ameisensäure	113
Milchsäure	114
Brenztraubensäure	117
Weinsäure	117
Dioxymaleinsäure	140
Dioxyweinsäure	153
Glycerinsäure	154
Thioglykolsäure	155
Hydrochinon	159
Brenzcatechin	170
Pyrogallol	172
Zur Frage nach der eisenfreien Autoxydation von Dioxymaleinsäure und Hydrochinon	173
Arsenige Säure	178
Unterphosphorige Säure	181
Phosphorige Säure	189
II. Über kombinierte Autoxydations-Systeme	191
Unterphosphorige Säure und Dioxymaleinsäure	191
Ameisensäure und Dioxymaleinsäure	198
Autoxydation der Milchsäure bei Gegenwart von Dioxymaleinsäure	201
Die katalytische Wirkung von Thioglykolsäure	203
Ameisensäure und Thioglykolsäure	203
Milchsäure und Thioglykolsäure	205
Weinsäure und Thioglykolsäure	205
Unterphosphorige Säure und Thioglykolsäure	206
Brenztraubensäure–Hypophosphit	210

[1]) XIII. Mitteilung B. 61, 1060 (1928).

Digitized by Google

Seite
Die durch Eisen beschleunigte Autoxydation mehrfach ungesättigter Kohlenstoffverbindungen 211
Die Eisenwirkung bei der Autoxydation der Linolensäure. 214
Einfluß von Dioxymaleinsäure, Dioxyweinsäure und Thioglykolsäure 215
Lecithin 219
Leinölsäure 220
Schlußbetrachtung 221

Einleitung.

Was uns zu einer systematischen Untersuchung der „Peroxydasewirkung" des Eisens, d. h. seiner Fähigkeit zur Aktivierung des Hydroperoxyds veranlaßt hat, ist auch der Beweggrund zur Ausführung der vorliegenden Arbeit gewesen. Trotz einzelner bedeutungsvoller Beobachtungen entbehrt das Gebiet einer genauen Bearbeitung, die es schon aus rein chemischen Gründen verdient. Bei der Wichtigkeit, die dem Eisen als Katalysator bei der biologischen Oxydation zugeschrieben wird, erscheint es zudem notwendig, sich über die Bedingungen seiner Wirksamkeit und über den Grad seiner Leistungsfähigkeit in der angedeuteten Richtung an einfachen chemischen Systemen zu unterrichten. Dabei waren es, wie in der erwähnten Abhandlung, vornehmlich die dem Zellstoffwechsel nahestehenden Substrate, die geprüft wurden. Es sind die folgenden:

Einfache Carbonsäuren: Ameisensäure.

Oxy- und Ketosäuren: Milchsäure, Brenztraubensäure, Weinsäure, Dioxymaleinsäure, Glycerinsäure, Dioxyweinsäure.

Mehrfach ungesättigte Verbindungen wie Linolensäure, Lecithin.

Phenole: Hydrochinon, Brenzcatechin, Pyrogallol.

Dazu kommen noch die *anorganischen Säuren: Arsenige Säure, unterphosphorige Säure, phosphorige Säure.*

Die aliphatischen Aminosäuren ließen sich unter den hier angewandten Bedingungen nicht in meßbarem Maße autoxydieren.

Bei dem Fehlen einer zusammenfassenden Literaturzusammenstellung über das Element Eisen mag uns trotz

Digitized by Google

mehrjähriger Beschäftigung mit dem Thema die eine oder die andere Arbeit über Eisenkatalyse entgangen sein. Die erste chemische Unterlage für die Erscheinung der durch Fe^{II} bedingten Sauerstoffaktivierung finden wir in einer Arbeit von Manchot, in der gezeigt wird, daß bei der Autoxydation von Eisen-(II)-hydroxyd gleichzeitig anwesendes Arsenit zu Arsenat oxydiert wird. Da von 1 Mol $Fe(OH)_2$ beim Übergang in $Fe(OH)_3$ etwa 1 Äquivalent Sauerstoff aktiviert wird, kommt Manchot[1]) zu der Auffassung, daß damit die intermediäre Bildung eines *Eisenperoxyds* FeO_2 oder Fe_2O_4 bei der Autoxydation bewiesen sei. In dem reinen *heterogenen* System $Fe(OH)_2 + O_2$ finde die Reaktion I[2]), bei Gegenwart einer oxydierbaren Substanz Reaktion II statt.

I $Fe(OH)_2 + O_2 \longrightarrow Fe_2O_4$ (Ia);
$Fe_2O_4 + 2Fe(OH)_2 + 4H_2O \longrightarrow 4Fe(OH)_3$ (Ib).

II Ia wie oben; $Fe_2O_4 + As(ONa)_3 + 3H_2O \longrightarrow 2Fe(OH)_3 + AsO(ONa)_3$.

Weitere Versuche über die Sauerstoffaktivierung durch Eisen stammen von Thunberg, der die Beschleunigung der Autoxydation von Lecithin durch Eisen zuerst feststellte.[3]) Ihnen schließen sich dann einige experimentelle Feststellungen von O. Warburg an[4]), die, in Verbindung mit anderen Beobachtungen diesen Autor zu seiner Theorie über die Eisenkatalyse bei der Atmung geführt haben. Das Prinzip der *katalytischen* Wirkung des Eisens — nicht der bloß aktivierenden — kommt nach diesem Autor dadurch zustande, daß das höherwertige Eisen seinerseits als Oxydationsmittel wirken und dadurch wieder in die zweiwertige Stufe zurückfallen kann.[5])

[1]) Z. a. Ch. 27, 420 (1901).

[2]) Bei der Formulierung der Reaktion sind nur die Oxydationsstufen berücksichtigt. Wenn man im Sinne der Engler-Bachschen Vorstellungen das Additionsvermögen von O_2 zum Ausdruck bringen will, wäre das primäre Produkt wohl besser gemäß $(HO)_2Fe.O—O.Fe(OH)_2$ wiederzugeben.

[3]) Skand. Arch. 24, 90 (1910).

[4]) H. 92, 231 (1914).

[5]) Bio. Z. 152, 479 (1924).

Digitized by Google

Für diesen Fall haben Untersuchungen von Spoehr[1]) ein lehrreiches Beispiel gegeben in der durch Eisen–Pyrophosphat beschleunigten Autoxydation des Traubenzuckers. Durch Fe^{II}-Ion findet keine meßbare Sauerstoffübertragung statt, Fe^{III}-Ion vermag vollends nicht durch Traubenzucker reduziert zu werden. Dagegen leisten im Komplex mit Pyrophosphorsäure die beiden Stufen das was zur Katalyse verlangt wird. Das komplexe Fe^{II} autoxydiert sich weit schneller als das Ion und Fe^{III} wird im Komplex um vieles rascher reduziert als das einfache Ion $Fe^{\cdots}$.

Darüber ob mit der Autoxydation von Fe^{II} eine „Aktivierung" von Sauerstoff verbunden ist, wie sie Manchot gefunden hat, geben die wenigen vorliegenden Untersuchungen über Eisenkatalyse keinen Aufschluß. Als einfachstes Schema, das zu berücksichtigen ist, kommt zweifellos dasjenige in Frage, in dem als eigentliches Oxydationsmittel komplex gebundenes dreiwertiges Eisen wirkt, der molekulare Sauerstoff nur die Überführung von Fe^{II} in Fe^{III} zu besorgen hat.

Die Verhältnisse liegen aber keineswegs so einfach, als es den Anschein hat. Man gelangt beispielsweise zu keiner abschließenden Erkenntnis, wenn man weiß, daß der Komplex Fe^{III}-Pyrophosphat Traubenzucker oxydiert. Nach Warburg[2]) und Meyerhof[3]) hemmt gerade Pyrophosphat die durch Eisen beschleunigte Autoxydation des Cysteins und unter bestimmten Bedingungen auch die von Zuckern. Es ist also nicht das mit Pyrophosphat komplex verbundene Eisen an sich, das, etwa durch ein erhöhtes Potential, als Oxydationsmittel wirksam wäre. Die chemische Natur des Substrates spielt ebenfalls mit und seine Befähigung, mit Eisen Komplexe dieser oder jener Art zu bilden. Einen Einblick in das Wesen dieser labilen Komplexverbindungen, an denen zwei- wie dreiwertiges Eisen beteiligt sein kann, zu gewinnen ist schwierig, da sie meist nur in Lösung und als Bestandteile von Dissoziationsgleichgewichten zu

[1]) Am. Soc. **46**, 1494 (1924).
[2]) Pflügers Arch. **200**, 203 (1923); Bioch. Z. **146**, 380 (1924).
[3]) M. u. Matsuoka, Bioch. Z. **150**, 1 (1924).

Digitized by Google

existieren scheinen. Wir haben der präparativen Seite dieser Frage bisher keine Aufmerksamkeit zugewandt, erkennen aber die Notwendigkeit, Methoden für die Untersuchung solcher Eisenkomplexe ausfindig zu machen. Soweit sich das Gebiet bisher übersehen läßt, ist mit folgenden chemischen Möglichkeiten zu rechnen, nach denen Eisen — sei es als Ion oder in komplexer Bindung — sich befähigt zeigt, den molekularen Sauerstoff zur Oxydation anderer Stoffe, die an sich gegenüber O_2 sich passiv verhalten, geeignet zu machen. Wir unterscheiden dabei zwischen zwei- und dreiwertigem Eisen.

A. *Zweiwertiges Eisen.*

1. Fe^{II} wird durch O_2 zu Fe^{III} aufoxydiert. Fe^{III} wirkt dem Substrat gegenüber als Oxydationsmittel. Dadurch wird Fe^{II} zurückgebildet, der Prozeß geht in Form einer echten Katalyse weiter. Eine „Aktivierung" des molekularen Sauerstoffs im eigentlichen Sinne findet nicht statt.

2. Fe^{II} addiert O_2 und aktiviert ihn zum Teil im Sinne von Manchot. Dabei wird Fe^{II} zu Fe^{III}.

a) Wenn Fe^{III} die Substanz, die den aktivierten Anteil des Sauerstoffs aufnimmt, nicht zu oxydieren vermag, so kommt die Reaktion zum Stillstand, wenn alles Eisen dreiwertig geworden ist. Von einer katalytischen Wirkung des zweiwertigen Eisens kann hier nicht die Rede sein, seine Leistung beschränkt sich nach Manchot auf die Übertragung von höchstens der Sauerstoffmenge (1 Äquivalent pro Atom), die es selbst braucht, um zu Fe^{III} zu werden.

b) Die an der Autoxydation beteiligte Substanz wird nicht nur durch den „aktivierten" Sauerstoff, sondern auch durch Fe^{III} oxydiert. Der Aktivator, das zweiwertige Eisen, wird zurückgebildet. Der gesamte Vorgang wiederholt sich unter der Wirkung des jetzt katalytisch tätigen Eisens. Zur direkten Oxydationswirkung von Fe^{III} wie in 1. gesellt sich im Falle 2b die jeweils wiederkehrende der Aktivierung.

B. *Dreiwertiges Eisen.*

1. Fe^{III} oxydiert das Substrat und kann von Fe^{II} aus dann gemäß A 1 oder A 2 weiter wirken.

Digitized by Google

2. Fe^{III} addiert O_2 zu einem höheren Oxyd, das als Oxydationsmittel wirkt und vom zurückgebildeten Fe^{III} aus immer wieder entsteht.

In beiden Fällen käme dem dreiwertigen Eisen die Funktion eines echten Katalysators zu.

Auf diese Klassifizierung der Eisenwirkung wird öfters Bezug genommen werden. Darum wurde sie hier gegeben.

Ob sich die Wirkungsmöglichkeiten des Eisens bei Autoxydationsvorgängen in diesem Schema erschöpfend ausdrücken, ob ferner der als „Aktivierung" bezeichnete Vorgang so verläuft, wie auf Grund des bisher vorliegenden Materials hier vorläufig angenommen ist, ob eine O_2-Aktivierung durch Fe^{III} gemäß B 2 überhaupt zu berücksichtigen ist, die Beantwortung dieser Fragen ist das erste Ziel dieser Untersuchung und wird im ersten Hauptabschnitt so weit behandelt werden, als es die gewonnenen Ergebnisse erlauben.

Der zweite Hauptteil befaßt sich, im Hinblick auf die Eisenwirkung noch im engen Zusammenhang mit seinem Vorgänger, mit dem komplizierteren System der Erscheinung, die wir als „kombinierte Autoxydation" bezeichnen. Es hat sich gezeigt, daß gewisse Stoffe, die durch Eisen–Sauerstoff oxydiert werden, in kleinsten Mengen die durch Eisen bewirkte Autoxydation anderer Substrate ungemein stark und zwar katalytisch beschleunigen. Über diesen bemerkenswerten, theoretisch schwer zu erfassenden Vorgang wird an Ort und Stelle des näheren berichtet werden.

Das experimentelle Material ist im Gange der Untersuchung stark angewachsen, weil die vielfach verwickelte Natur der Erscheinungen immer wieder die Notwendigkeit neuer klärender Versuche wachrief. Aber auch so sind wir von einer abschließenden Klärung der Wirkungsweise des Eisens im Vorgang der Autoxydation noch weit entfernt, wenn auch eine gewisse Sichtung der Verhältnisse erreicht worden ist.

Eine Frage von allgemeiner Bedeutung sei hier noch kurz behandelt. Es ist wohl bekannt, daß die Wirkung

Digitized by Google

des Eisens in hohem Maße von der Wasserstoffionenkonzentration der Lösung, in der es wirkt, abhängig ist. Die Autoxydation von Fe^{II}-Salzen nimmt mit fallender Wasserstoffzahl an Geschwindigkeit ab. Umgekehrt steigert sich die Oxydationswirkung von Fe^{III} mit zunehmender Acidität. Dieses grundlegende Verhalten gilt, soweit wir sehen, auch für die lockeren Eisenkomplexe, mit denen man im Gang dieser Untersuchung zu tun hat. Die beobachteten Erscheinungen erweisen sich demzufolge häufig als die Summe entgegengesetzter Effekte, als eine Art von Kompromiß, derart, daß beispielsweise eine Reaktion im neutralen Gebiet zufolge der großen Autoxydationsgeschwindigkeit von Fe^{II} sich rasch abspielt, dann aber wegen der mangelnden Oxydationskraft von Fe^{III} gleichzeitig zum Erliegen kommt, daß andererseits die gleiche Reaktion im sauren Gebiet, der geschwächten Sauerstoffaufnahme durch Fe^{II} gemäß, langsam verläuft, dank der stärkeren Oxydationswirkung von Fe^{III} jedoch nicht zum Stillstand kommt, sondern als Katalyse nach A 2b weiter geht.

Das Prinzip des Kompromisses ergibt sich daraus, daß zur Erzielung der optimalen Wirkung die günstigsten Aciditätsbedingungen zwischen den beiden Extremen aufgesucht werden müssen.

Damit hängt naturgemäß die Notwendigkeit zusammen, die $H^{\cdot}$-Konzentration durch Verwendung von Puffersubstanzen auf gleicher Höhe zu halten. Dieser Zwang trübt in störender Weise das Gesamtbild der Autoxydationsvorgänge. Denn man gewahrt sehr bald, daß der Verlauf einer in Gegenwart von Eisensalz sich vollziehenden Autoxydation unter im übrigen gleichen Bedingungen durch die Wasserstoffzahl allein nicht definiert ist, sondern daß die chemische Natur des zur Pufferung benutzten Materials einen erheblichen spezifischen Einfluß ausübt. Hier kam im wesentlichen Essigsäure-Acetat für die zumeist mittleren Wasserstoffzahlen in Betracht und es ist zweifellos Komplexbildung mit dem Eisen, auf die jener Einfluß zurückgeführt werden muß. Eine Reihe von Beispielen wird das hier Gesagte erläutern.

Digitized by Google

I. Über einfache Autoxydations-Systeme.

Die Versuche, über die hier berichtet wird, sind in Barcroftschen Schüttelgefäßen im Thermostaten (Temperaturkonstanz $\pm 0{,}1^0$) ausgeführt worden in der Anordnung, wie sie Warburg benutzt.[1]) Das Volumen wurde derart vergrößert, daß für präparative und analytische Zwecke ausreichende Substanzmengen (20 ccm Lösung) eingesetzt werden konnten. Der Gasraum über der Lösung betrug 80—100 ccm. Als Manometerflüssigkeit diente bei großen O_2-Aufnahmen Quecksilber, bei genaueren Bestimmungen — und das sind die meisten — Brodiesche Lösung. Da fast alle geprüften Stoffe organischer Art waren, deren Autoxydation die Bildung von CO_2 erwarten ließ, der Acetatpuffer infolge geringer Autoxydation auch zur Bildung kleiner Mengen CO_2 Anlaß gab, wurde stets im Parallelversuch O_2-Aufnahme und CO_2-Entwicklung gleichzeitig bestimmt. Das eine Schüttelgefäß (a) war zur Bindung des Kohlendioxyds in dem zentrisch eingeschmolzenen zylindrischen Napf mit 1 ccm 25-proc. Kalilauge beschickt; die Druckänderung an dem damit verbundenen Manometer gab den O_2-Verbrauch an. Im anderen Schüttelgefäß (b) fand keine Absorption der Kohlensäure statt. Die Differenz aus den Volumenänderungen in a und b entsprach der gebildeten Kohlensäure.

Alle benutzten Gefäße waren genau auskalibriert. Zur Temperaturkontrolle wurde häufig ein nur mit Wasser gefülltes Gefäß in der Versuchsreihe mit geschüttelt. Die Lösungen wurden vor dem Eisenzusatz zur Einstellung des Temperaturgleichgewichtes 10 Min. lang im Thermostaten gehalten. Das Eisen wurde erst unmittelbar vor Beginn des Versuches zugesetzt.

Bei leicht autoxydablen Substanzen ist der Einfluß der Schüttelgeschwindigkeit beträchtlich. Die Gefäße wurden in der Sekunde zweimal je 10 cm aus der Ruhelage geradlinig hin und her bewegt.

---

[1]) Z. B. Bio. Z. **110**, 66 (1920).

Digitized by Google

Zuerst haben wir uns über den Verlauf der Autoxydation von Fe^{II} selbst unter den für die sich anschließenden Substrat–Oxydationen angewandten Bedingungen unterrichtet unter gleichzeitiger Berücksichtigung des Temperatureinflusses.

Die Geschwindigkeit der Autoxydation gepufferter Fe^{II}-Salzlösungen.

Es wurde die O_2-Aufnahme in parallelen Ansätzen abhängig von der *H'-Konzentration* und von der *Temperatur* geprüft und zwar in Fe^{II}-Lösungen von $p_H = 5$ (I) und 7 (II) und bei 9°, 20°, 30°. Um deutliche Ausschläge zu erhalten, wurden absichtlich größere Eisenmengen als in der Mehrzahl der späteren Versuche der Aktivierung und Katalyse verwendet.

	I	II	
$^m/_2$-$FeSO_4$ ccm	1,0	1,0	} H_2O auf 20 ccm
m-Essigsäure	1	—	
n-Na-Acetat	9	10	
p_H	5	7	

Die für den Übergang $Fe^{II} \rightarrow Fe^{III}$ nötige Menge O_2 beträgt 2800 cmm.

Tabelle 1.

t (Min.)	O_2-Aufnahmen in cmm.					
	I			II		
	9°	20°	30°	9°	20°	30°
5	100	200	465	480	910	1475
10	153	384	820	695	1370	1880
15	214	517	1010	880	1590	2130
30	375	910	1540	1235	1930	2440
45	520	1200	1860	1480	2150	2640
60	675	1425	2110	1690	2280	2720
90	870	1800	2490	1890	2500	2830
120	1085	2020	2720	2020	2620	2880
150	1250	2240	2860	2120	2760	2930
180	1400	2440	3040	2230	2880	3040
240	1620	2740	3230	2370	3060	3220

Alle Versuche sind gleichlaufend in 2 Ansätzen durchgeführt; die einen mit CO_2-Absorption, das sind die an-

Digitized by Google

gegebenen, die anderen ohne KOH. Es wird stets ein kleiner Teil des aufgenommenen Sauerstoffs für die Oxydation der Essigsäure aktiviert, die Endwerte des gebildeten CO_2 nach 240 Minuten sind:

	I			II		
	9°	20°	30°	9°	20°	30°
cmm CO_2	145	290	370	430	680	560

Ergebnisse: 1. Die Sauerstoffaufnahme erfolgt, wie zu erwarten, angenähert im Sinne einer monomolekularen Reaktion.

2. Verschiebung der Acidität aus dem schwach sauren Gebiet (I, $p_H = 5$), ins neutrale (II, $p_H = 7$) bedeutet eine Beschleunigung der Reaktion um das 4—5 fache. (Dabei dürfen natürlich nur die Umsätze bei noch vergleichbarer Konzentration, d. h. zu Anfang, einander gegenüber gestellt werden.)

3. Der Temperaturkoeffizient der Fe^{II}-Autoxydation ist normal (vgl. dazu die eingeklammerte Bemerkung unter 2.), sein Wert liegt zwischen 2 und 3.

Der *Einfluß von Neutralsalzen* ist unbedeutend, nur Sulfat setzt die Autoxydationsgeschwindigkeit auf etwa die Hälfte herab, wobei wohl Komplexbildung eine Rolle spielt.

Tabelle 2.

Ansätze wie vorher bei $p_H = 5$, jeder enthält in $^m/_2$-Lösung die angegebenen Neutralsalze. $T = 20°$.

t	Ohne	NaCl	NaBr	NaJ	$NaNO_3$	Na_2SO_4
5	170	158	160	166	185	107
10	360	300	310	315	370	191
15	548	457	430	500	545	268
30	945	830	760	815	930	475
45	1230	1080	938	1080	1170	615
60	1415	1255	1100	1250	1360	735

Autoxydation von Fe^{II} in organischen Lösungsmitteln.

Es wurde Eisen-II-chlorid bei 100° im Vakuum getrocknet; das Salz wurde dabei nicht vollständig von Krystallwasser befreit.

Digitized by Google

Vergleich von Wasser und Äthylalkohol. 4,25 ccm $^m/_{10}$-$FeCl_2$-Lösung in Wasser bzw. Alkohol, 0,425 g Na-Acetat, H_2O-frei, das Ganze in I auf 20 ccm H_2O, in II auf 20 ccm absoluten Alkohol gebracht. Da sich die alkoholische Eisensalz-Lösung ungemein rasch oxydiert, muß die Zugabe hier — wie immer — unmittelbar vor Beginn des Schüttelns und rasch geschehen. Trotzdem entzieht sich ein Teil der O_2-Aufnahme der Messung, die O_2-Werte in II sind sicher zu niedrig.

Unerwartet ist die außerordentliche Autoxydationsgeschwindigkeit der alkoholischen Fe^{II}-Lösung, die von einer namhaften Alkohol–Oxydation unter Bildung von CO_2 begleitet ist.

Tabelle 3.

a = O_2-Aufnahme. b = CO_2-Entwicklung. $T = 9°$.
Eisenäquivalent = 2400 cmm O_2.

t (Min.)	I		II	
	a	b	a	b
0,5	84	30	1950	590
2	185	32	2500	860
6	352	46	2520	870
10	470	70	2550	900
14	545	85	2580	920
30	813	223	2610	900

Alkohole und Aceton in wäßriger Lösung.

In allen Ansätzen 10 ccm n-Na-Acetat, 1 ccm $^m/_{10}$-$FeSO_4$. Dazu jeweils 10 ccm *Methylalkohol* (II), *Äthylalkohol* (III), *Isopropylalkohol* (IV) und *Aceton* (V). Versuch I, Kontrollversuch + 10 ccm H_2O.

Tabelle 4.

$p_H = 7$. $T = 9°$. Eisenäquivalent = 560 cmm O_2.

t (Min.)	I		II		III		IV		V	
	a	b	a	b	a	b	a	b	a	b
2	160	—	440	—	590	100	590	25	750	245
4	214	—	555	15	705	120	630	35	805	245
8	275	—	650	35	775	140	655	35	840	280
16	365	37	740	60	845	200	695	45	855	295
30	490	80	845	100	890	240	730	65	880	310
60	—	—	925	140	—	—	790	110	910	330
90	—	—	970	150	—	—	—	—	—	—
120	—	—	1010	160	—	—	—	—	—	—

Digitized by Google

1. Dieselbe Versuchsreihe wurde, um das Maß der Reproduzierbarkeit des Vorganges darzutun, 3 fach durchgeführt mit Brodiescher Flüssigkeit als Manometerfüllung. Die Zusammensetzung der Lösung war:

5 ccm $^m/_1$-Natriumformiatlösung, 4 ccm $^m/_1$-Essigsäure + 8 ccm $^m/_1$-Na-Acetat, 2 ccm H_2O, 1 ccm $^m/_2$-$FeSO_4$-Lösung. O_2-Äquivalent = 2,8 ccm. $T = 10°$. $p_H = 4,6$.

Tabelle 5.

t (Min.)	O_2 in ccm			CO_2 in ccm			$O_2[H_2CO_2] : O_2$[ges.]			Für Fe^{II} ccm O_2
	I	II	III	I	II	III	I	II	III	
30	0,358	0,285	0,347	0,190	0,144	0,181	0,266	0,253	0,261	0,24
60	0,578	0,536	0,545	0,341	0,339	0,297	0,294	0,316	0,273	0,38
90	0,752	0,645	0,740	0,438	0,411	0,432	0,291	0,318	0,292	0,52
120	0,867	0,770	0,900	0,507	0,461	0,510	0,293	0,300	0,283	0,59
150	1,070	0,955	1,110	0,672	0,552	0,620	0,314	0,289	0,279	0,73
180	1,235	1,090	1,190	0,753	0,670	0,675	0,305	0,307	0,284	0,83
210	1,385	1,210	1,325	0,888	0,780	0,770	0,320	0,322	0,291	0,92
240	1,467	1,320	1,420	0,924	0,870	0,815	0,315	0,329	0,287	0,98
270	1,580	1,460	1,568	0,975	0,935	0,898	0,309	0,320	0,287	1,07
300	1,760	1,610	1,660	1,080	0,990	0,923	0,306	0,307	0,278	1,17
330	1,830	1,700	1,755	1,104	1,025	0,975	0,302	0,301	0,278	1,24
360	1,870	1,760	1,830	1,120	1,055	1,018	0,300	0,300	0,278	1,27

Digitized by Google

Ameisensäure.

Es wurde festgestellt, daß Ameisensäure bereits bei 10° bei der Autoxydation von Fe^{II}-Salz in erheblichem Maß zu CO_2 und Wasser oxydiert wird, am besten in schwach saurem Medium bei $p_H = 5$. Mit dreiwertigem Eisen unter Sauerstoff geschüttelt, nimmt die Formiatlösung innerhalb 4 Stunden keine meßbare Menge O_2 auf. Die aktivierende Wirkung, die Fe^{II} beim Übergang in Fe^{III} ausübt, kann daher hier ganz zuverlässig gemessen werden, da das einmal gebildete Fe^{III} aus der Reaktion ausscheidet. In Parallelversuchen mit und ohne CO_2-Absorption wurde jeweils der aufgenommene Sauerstoff und das gebildete CO_2 bestimmt. Da das entstandene Kohlendioxyd das halbe Volumen Sauerstoff verbraucht hat, so ergibt der Quotient aus dem von der Ameisensäure verbrauchten O_2-Volumen und dem gesamten Sauerstoffverbrauch den auf die Oxydation der Ameisensäure entfallenden Anteil. Er findet sich in der letzten Kolonne der vorstehenden Tabelle 5 verzeichnet.

2. Weitere Versuche mit gleicher Fe^{II}-, aber *5 facher Formiat-Konzentration.* $T = 35°$.

6,7 g Na-Formiat, 2,5 ccm $^n/_1$-H_2SO_4, 1 ccm $^m/_2$-$FeSO_4$. Das ganze auf 20 ccm gebracht. p_H wie bei 1 (S. 112). Im Manometer: Quecksilber.

Tabelle 6.

t (Min.	O_2 in ccm	CO_2 in ccm	$\frac{O_2 [H_2CO_3]}{O_2 \text{ ges.}}$	Für Fe^{II} ccm O_2
15	0,61	0,5	0,41	0,36
30	1,34	0,89	0,332	0,9
45	2,68	2,02	0,376	1,67
60	3,16	2,38	0,376	1,96
90	3,90	3,01	0,386	2,42
120	4,13	3,24	0,392	2,52
180	4,50	3,61	0,401	2,70
240	4,60	3,71	0,402	2,76

Während in der Reihe 1 die Aktivierungswerte gegen 0,3 Äquivalente betragen, können bei der erhöhten Konzentration in 2 gegen 0,4 Äquivalente Sauerstoff für die Oxydation von Ameisensäure mobil gemacht werden. Wir

Digitized by Google

haben keine Bedingungen gefunden, unter denen sich die Oxydation der Ameisensäure im Bereich der Fe^{II}-Autoxydation über den angeführten Betrag hinaus hätte steigern lassen.

Der Fall der Ameisensäure stellt klar und eindeutig den Reaktionsvorgang dar, der in der Einleitung S. 105 als A 2a gekennzeichnet wurde.

Milchsäure.

1. Vergleichende Versuche in reinem Sauerstoff (I) und in Luft (II).

Ansatz. 5 ccm n-Milchsäure, 1,4 ccm 5 n-NaOH, 4 ccm n-Essigsäure + 8 ccm m-Na-Acetat, 0,6 ccm H_2O, 1 ccm $^m/_2$-$FeSO_4$ (O_2-Äquivalent = 2,8 ccm).

$p_H = 4{,}8$. $T = 35°$. Manometerflüssigkeit: Quecksilber.

Tabelle 7.

t (Min.)	I		II	
	O_2 in ccm	CO_2	O_2 in ccm	CO_2
5	0,89	0,28	0,12	0,12
10	2,00	0,42	0,46	0,35
15	3,10	0,66	0,81	0,47
30	4,22	0,82	1,39	0,26
45	4,44	1,04	2,31	0,26
60	4,55	1,05	2,78	0,28
90	4,65	1,00	3,47	0,47
120	4,65	1,00	3,93	0,53
⋮	⋮	⋮	⋮	⋮
600	4,90	1,02	5,10	0,95

Setzte man an Stelle des Fe^{II}-Salzes die äquivalente Menge Eisen-(III)-ammoniumsulfat zu, so ließ sich auch nach 10 Stunden noch kein O_2-Verbrauch feststellen.

Bei der Autoxydation mit reinem Sauerstoff verläuft die Autoxydation viel rascher als mit Luft. Der Umsatz in I ist nach etwa 25 Min. derselbe wie in II nach 2 Stdn.

Indessen wird I von II nach längerer Zeit eingeholt, der Endwert für die O_2-Aufnahme liegt schließlich in Luft noch etwas höher als in Sauerstoff. Bei der geringen Schärfe dieser Messung (Hg im Manometer) möchten wir auf die Differenz keinen großen Wert legen.

Digitized by Google

Die Gegenwart der Milchsäure bedingt eine erheblich gesteigerte Autoxydationsgeschwindigkeit gegenüber den Versuchen mit Ameisensäure. Auch ist der Anteil des Sauerstoffs, der für die Oxydation von Milchsäure aktiviert wird, größer als dort; für den Endwert beträgt er 44 Proc. Es wird also beinahe ein Drittel des aufgenommenen O_2 für die Oxydation von Milchsäure verwendet, während Fe^{II} in Fe^{III} übergeht. Eine Katalyse liegt nicht vor, die O_2-Aufnahme kommt zum Stillstand, wenn alles Eisen umgesetzt ist (Fall A 2a). Die gebildete Kohlensäure ist neben *Acetaldehyd* entstanden, der sich mit aller Deutlichkeit nachweisen ließ. Daneben entsteht auch *Brenztraubensäure*.

$$H_3C.CHOH.COOH \xrightarrow{\frac{O_2}{2}} \begin{cases} CH_3.CHO + CO_2 \\ CH_3.CO.COOH \end{cases}$$

2. Abhängigkeit von der H-Konzentration.

	I	II	III	IV
0,7 m-Milchsäure . .	5	5	5	5
$^n/_{10}$-Glykokoll . . .	8	11	—	11,75
$^n/_{10}$-HCl	4	1	—	—
5 n-NaOH	0,3	0,4	0,6	0,7 (+ 0,25 $^n/_{10}$-NaOH)
H_2O	1,7	1,6	13,4	1,3
$^m/_2$-$FeSO_4$	1	1	1	1
p_H	2,5	3,5	4,8	8,0

Tabelle 8.

t Min.	O_2-Aufn.				CO_2			
	I	II	III	IV	I	II	III	VI
5	—	0,11	0,11	1,96	—	0,11	0,11	0,82
10	—	0,33	0,44	2,77	—	0,28	0,36	1,18
15	—	0,44	0,67	3,00	—	0,34	0,43	1,04
30	0,05	0,55	1,44	3,24	—	0,35	0,47	1,08
45	0,12	0,89	1,88	3,70	0,12	0,49	0,53	1,43
60	0,17	1,33	2,22	3,81	0,17	0,53	0,65	1,54
90	0,44	1,88	3,11	3,81	0,44	0,88	0,68	1,42
120	0,56	2,10	3,20	3,93	0,44	0,90	0,65	1,43
180	0,78	2,76	3,30	3,93	0,42	1,26	0,62	1,43
240	1,00	3,10	3,40	3,93	0,40	1,30	0,60	1,43

Digitized by Google

Die Reaktion verläuft am raschesten im neutralen Gebiet (IV, $p_H = 8{,}0$). Indessen wird hierbei das Maximum der Aktivierung nicht erreicht, denn nachdem die O_2-Aufnahme zum Abschluß gekommen ist, ist nur 1,1 ccm über das Fe-Äquivalent von 2,8 ccm aufgenommen, also weniger als 30 Proc. vom Sauerstoff aktiviert.

Wechselnde Milchsäurekonzentration in Sauerstoff und Luft.

I	II	III
5 ccm m-Milchsäure	5 ccm 10 m-Milchsäure	9 ccm 10 m-Milchsäure
4,6 ccm n-KOH	5,5 ccm 50-proc. KOH	9,6 ccm 50-proc. KOH
9,4 ccm H_2O	8,5 ccm H_2O	0,4 ccm H_2O

Zu I, II und III je 1 ccm $^m/_2$-$FeSO_4$. p_H überall etwa 5. $T = 35°$. Die Versuche in Luft sind mit Ia, IIa, IIIa bezeichnet. Im Manometer Hg. CO_2 ist nicht gemessen.

Tabelle 9.

t (Min.)	I	Ia	II	IIa	III	IIIa
5	0,69	0,22	1,10	0,22	1,15	0,58
10	1,27	0,45	2,80	0,44	1,85	0,70
15	1,62	0,67	3,66	0,66	3,25	0,81
30	2,65	1,35	4,22	1,75	4,60	1,85
45	3,00	1,80	4,22	2,55	4,85	2,10
60	3,25	2,10	4,22	3,60	4,85	2,55
120	3,50	2,80	4,44	4,85	5,10	4,40
180	3,60	3,20	4,55	5,00	5,20	5,30
⋮		⋮		⋮		⋮
960	—	4,00	—	5,10	—	5,80

Auch hier laufen die Versuche in Luft etwas länger weiter und überholen schließlich die O_2-Versuche. Die Steigerung der Milchsäurekonzentration bedingt eine Steigerung der O_2-Aufnahme, die aber durchaus nicht dem Unterschied proportional geht. Dies hängt mit der geringeren O_2-Löslichkeit in den Lösungen II und III zusammen. So beträgt die Löslichkeit von O_2 in Lösung III nur rund 40 Proc. von der in reinem Wasser. Vgl. dazu auch S. 136.

Ansatz II wurde wiederholt, wobei außer dem einen Kubikzentimeter $^m/_2$-$FeSO_4$ noch ebensoviel $^m/_2$-Eisenalaun hinzugefügt wurde. Eine Änderung im Reaktionsverlauf

Digitized by Google

wurde nicht beobachtet. Fe^{III} bleibt daher vollkommen indifferent, es wirkt auch nicht etwa oxydierend auf Zwischenprodukte der durch Fe^{II} induzierten Oxydation.

Diese Versuche sind mehrfach mit demselben Ergebnis wiederholt worden, auch unter Anwendung von im Hochvakuum frisch destillierter Milchsäure.

Brenztraubensäure.

5 ccm m-Brenztraubensäure; 1 ccm 4n-NaOH; 4 ccm m-Essigsäure; 8 ccm m-Na-Acetat; 1 ccm H_2O; 1 ccm $^m/_2$-$FeSO_4$; $p_H = 5$; $T = 35^0$; Quecksilber im Manometer.

Tabelle 10.

t (Min.)	O_2-Aufn.	CO_2
5	0,22	0,10
10	1,11	0,50
15	2,00	1,03
30	3,33	1,51
45	3,78	1,59
60	4,22	2,03
90	4,44	2,13
120	4,44	2,13

Die Verhältnisse liegen sehr ähnlich wie bei der Milchsäure hinsichtlich der Geschwindigkeit der O_2-Aufnahme und des Aktivierungsgrades. Ein Versuch mit Fe^{III} unter den gleichen Bedingungen ließ keine Volumänderung wahrnehmen. Eine Decarboxylase-Wirkung des Eisens ließ sich nicht feststellen: Unter N_2 blieb das Volumen der Gasphase auch bei längerem Schütteln unverändert.

Weinsäure.

Die aktivierende Wirkung von Fe^{II} auf O_2 gegenüber Weinsäure ist unter dem Einfluß des Lichts zuerst von Fenton[1]) beobachtet worden, als Dunkelreaktion hat sie O. Warburg[2]) in einigen orientierenden Versuchen fest-

[1]) Ch. Soc. 65, 899 (1894); 75, 10 (1899); 87, 804 (1905). Vgl. auch Neuberg, Bio. Z. 29, 279 (1910).

[2]) H. 92, 247 (1914).

Digitized by Google

gestellt. Wir haben uns im Zusammenhang mit der kürzlich studierten Reaktion der Weinsäure mit H_2O_2 bei Gegenwart von Fe^{II} ausführlicher mit ihr beschäftigt. Gerade die Verhältnisse bei der Weinsäure zeigen, wie ungemein stark die Autoxydation in Gegenwart von Eisen durch scheinbar geringfügige Änderungen in den Reaktionsbedingungen beeinflußt wird. Traubensäure reagiert in gleicher Weise wie d-Weinsäure.

Abhängigkeit von der H·-Konzentration.

Das dreiwertige Eisen vermag unter den hier angewandten Bedingungen in keiner Weise die Oxydation der Weinsäure durch molekularen Sauerstoff zu beschleunigen; die Verhältnisse liegen ähnlich, sogar noch ungünstiger, wie beim Hydroperoxyd. Der durch Fe^{II} aktivierte Sauerstoff oxydiert die Weinsäure zu *Dioxymaleinsäure* und diese kann durch Fe^{III} weiter oxydiert werden. Dadurch könnte sich Fe^{II} zurückbilden und die Reaktion zwischen Weinsäure und O_2 bei Gegenwart von Fe^{II} würde damit den Charakter einer katalytischen gewinnen. In Wirklichkeit kommt die Reaktion nahe zu beiden Seiten des Neutralpunktes ziemlich bald zum Stillstand, nachdem alles Fe^{II} in Fe^{III} übergegangen ist, im sauren Gebiete setzt sie sich länger fort.

Ansätze bei 25°.

Je 1 ccm $^m/_3$-$FeSO_4$	I	II	III	IV	V	VI	VII
m-Weinsäure . . .	5	5	5	5	5	5	5
n-NaOH	0,8	4,5	8,8	10,1	10,6	11,2	11,9
H_2O	13,2	9,5	5,2	3,8	3,4	2,8	2,1
p_H etwa	2	3	4	5	7	8	9

Jeder Ansatz wurde zur Kontrolle doppelt ausgeführt. Das O_2-Äquivalent des Eisens ist 2,8 ccm.

Wir geben die gewonnenen Resultate von Tab. 11 im Kurvenbild wieder (Fig. 1); auf der rechten Seite sind auch die Werte für das gebildete CO_2 verzeichnet, die in der Tabelle fehlen. Die wiedergegebene p_H-Reihe ist für die O_2-aktivierende Wirkung des zweiwertigen Eisens charakteristisch. Bei

Digitized by Google

Tabelle 11.

t (Min.)	I		II		III		IV		V		VI		VII	
	a	b	a	b	a	b	a	b	a	b	a	b	a	b
1/2	—	—	—	—	0,12	0,12	—	—	—	—	0,46	0,43	0,7	0,64
1	—	—	—	—	0,24	0,24	0,46	0,43	0,15	0,15	0,92	0,75	1,62	1,49
2	—	—	—	—	0,48	0,48	0,93	0,75	0,46	0,53	1,85	1,60	2,54	2,33
4	—	—	—	—	0,71	0,71	1,62	1,27	1,62	1,38	2,78	2,44	2,95	2,75
6	—	—	0,12	0,12	1,18	0,95	2,54	2,12	2,54	2,33	3,41	3,13	3,12	2,98
8	—	—	0,17	0,16	1,53	1,43	3,35	3,08	3,87	3,60	4,33	3,93	3,12	3,02
10	0,23	0,23	0,23	0,21	1,89	1,90	4,50	4,15	4,56	4,24	4,80	4,24	3,12	3,08
15	0,29	0,29	0,35	0,35	2,83	2,85	6,12	5,95	6,42	6,15	5,21	4,67	3,12	3,18
30	0,35	0,35	1,16	1,06	4,72	4,82	8,32	8,30	8,0	7,95	5,54	5,10	3,12	3,18
45	—	—	1,62	1,48	6,14	6,24	8,66	8,60	8,34	8,36	5,90	5,31	—	—
60	0,40	0,40	2,08	1,91	6,74	6,76	8,78	8,70	8,45	8,36	6,13	5,52	—	—
75	—	—	—	—	—	—	—	—	8,55	8,47	6,13	5,52	—	—
90	0,46	0,46	3,00	2,76	7,73	7,84	9,0	8,82	8,66	8,55	—	—	—	—
120	0,52	0,52	3,35	3,08	8,45	8,50	9,0	8,82	8,66	8,55	—	—	—	—
150	—	—	3,93	3,61	8,75	9,0	—	—	—	—	—	—	—	—
180	—	—	—	—	9,10	9,5	—	—	—	—	—	—	—	—
270	—	—	—	—	9,80	9,95	—	—	—	—	—	—	—	—
900	2,31	2,31	10,22	10,29	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

Digitized by Google

schwach alkalischer Reaktion (VII, $p_H = 9$) wird das (in Lösung befindliche) Fe^{II} sehr rasch zur dreiwertigen Stufe aufoxydiert; eine bemerkenswerte Oxydation nach außen, gegenüber der Weinsäure, tritt nicht auf. Das O_2-Äquivalent des Eisens von 2,8 ccm ist nach 3 Minuten aufgenommen, die Aufnahme erhöht sich um weniger als 0,5 ccm. Rückt man näher gegen den Neutralpunkt (VI, $p_H = 8$), so verzögert sich die Sauerstoffabsorption; sie kommt erst nach 1 Stunde zum Stillstand und dann ist ein volles Äquivalent Sauerstoff für die äußere Oxydation mobil gemacht. Im Neutralpunkt selbst (V) hat sich der Reaktionsverlauf noch weiter in diesem Sinn verschoben: Weitere Verlangsamung der

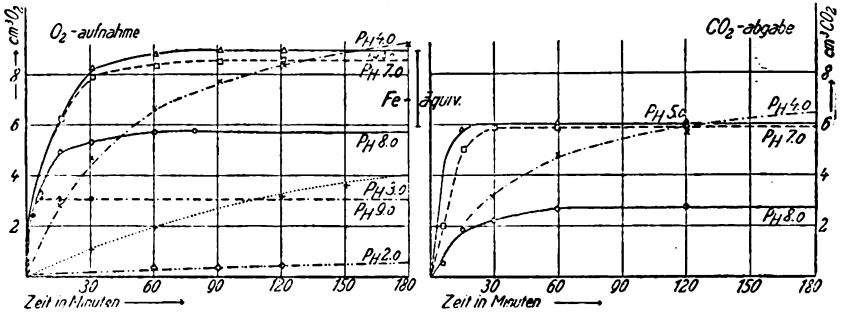


Fig. 1. Weinsäure: p_H-Abhängigkeit d. Autoxydation.

O_2-Aufnahme, die erst nach 90 Minuten zu Ende geht; dann ist aber *mehr als das dreifache* Eisenäquivalent an Sauerstoff aufgenommen. Kommt man weiter ins saure Gebiet, so ändern sich die Verhältnisse bei schwacher Acidität (IV, $p_H = 5$) nicht wesentlich, bei $p_H = 4$ (III) wird jedoch die weiter gehende Verzögerung der Reaktion wieder deutlich, der Stillstand, der vorher nach $1\,^1/_2$ Stunden erreicht war, tritt auch nach 5 Stunden noch nicht ein, der oxydative Umsatz hat sich weiter erhöht. Bei noch höherer $H^{\cdot}$-Konzentration (II, $p_H = 3$) kommt man bei weiter verminderter Reaktionsgeschwindigkeit, allerdings erst nach 15 Stunden, zu einem O_2-Verbrauch, der beinahe dem vierfachen Fe^{II}-Äquivalent entspricht. Man kann also vorläufig sagen, daß innerhalb gewisser Grenzen um so mehr Sauer-

Digitized by Google

stoff für die äußere Oxydation aktiviert wird, je langsamer die Sauerstoffaufnahme vor sich geht. Da bei der Weinsäure durchaus nicht so einfache Verhältnisse vorliegen, wie bei der Ameisen- und Milchsäure, können wir den O_2-Verbrauch, der über die Reaktion $Fe^{II} \rightarrow Fe^{III}$ hinausgeht, nicht im gleichen Sinn wie dort, als „aktiviert" gemäß A 2a (S. 105) bezeichnen.

Um den Verlauf der Autoxydation näher kennen zu lernen, wurde in gleichartigen Ansätzen nach bestimmten Zeiten der Gehalt der Lösung an Fe^{III} jodometrisch bestimmt.

Vorher war zur Kontrolle bei einer Wiederholung der Versuche III, IV, V, VI, durch die die wiedergegebenen Resultate vollauf bestätigt wurden, der Zustand des Eisens nach 2 Stunden festgestellt worden und zwar in hälftigen Anteilen jeder Lösung jodometrisch und mit $TiCl_3$. Bei völliger Oxydation zu Fe^{III} mußten für die ganze Lösung 4,7 ccm $^n/_{10}$-Thiosulfat- bzw. $TiCl_3$-Lösung verbraucht werden.

	$^n/_{10}$-$Na_2S_2O_3$	$^n/_{10}$-$TiCl_3$
III	4,82	4,80
IV	4,70	4,75
V	4,70	4,75
VI	4,05	4,30

Der Erwartung gemäß ist in III, IV, V kein Fe^{II} mehr vorhanden, dagegen in VI, wo die Reaktion nach 2 Stunden noch nicht zum Abschluß gekommen ist.

Zur Verfolgung des Eisen-Umsatzes mußten 12 gleiche Ansätze gemäß IV ($p_H = 5$) ausgeführt werden, zwei zur Bestimmung der O_2-Aufnahme und CO_2-Abgabe, in den 10 übrigen wurde jeweils nach der angegebenen Zeit das dreiwertige Eisen bestimmt. Die Eisenmenge entsprach 4,85 ccm $^n/_{10}$-$KMnO_4$ = 2,72 ccm O_2. $T = 25°$. Gas Sauerstoff.

Die Aktivierung des Sauerstoffs erfolgt, wie man aus Tab. 12 ersieht, keineswegs proportional der Fe^{II}-Konzentration. In den ersten 8 Min., wo diese am größten ist, wird nahezu die Hälfte des vorhandenen Fe^{II} oxydiert und gleichzeitig nur ebensoviel Sauerstoff, als hierzu nötig ist, für die Oxydation der Weinsäure mobil gemacht. In den folgenden

Digitized by Google

Tabelle 12.

t (Min.)	O_2-Aufnahme	ccm Fe^{III} $^n/_{10}$	Daraus ber. O_2 f. Fe^{II}-Oxydat.	Bleibt O_2 für Oxydat.
1	0,24	0,3	0,17	0,07
2	0,48	0,6	0,34	0,14
4	1,30	1,6	0,90	0,40
6	1,89	—	—	—
8	2,60	2,3	1,29	1,31
10	3,30	—	—	—
15	5,20	3,3	1,85	3,35
30	8,05	3,7	2,08	5,97
45	8,75	4,4	2,46	6,29
60	8,85	4,7	2,64	6,21
90	8,96	4,8	2,70	6,26
120	8,96	4,9	2,74	6,22

7 Minuten steigt der Quotient $\frac{O_2 \text{ für Weinsäure}}{O_2 \text{ für } Fe^{II}}$ von 1 auf 3,6, in den nächsten 15 Minuten auf 11. Es liegt deutlich erkennbar eine *induzierte Reaktion* vor, hervorgerufen durch die bei der Oxydation der Weinsäure gebildete *Dioxy-maleinsäure*, von deren Wirkung noch mehrfach die Rede sein wird.

Abhängigkeit der Autoxydation von der Eisenmenge.

Die Fe^{II}-Konzentration ist zwischen 1 ccm $^m/_{200}$ und $^m/_2$ auf 20 ccm m-Weinsäure variiert. In einem Fall (Reihe A) hat man 10 ccm 2m-Weinsäurelösung mit 7,2 ccm 5n-NaOH neutralisiert auf $p_H = 4{,}2$; 2,8 ccm H_2O brachten das Gesamtvolum auf 20 ccm. In Reihe B ist freie Weinsäure oxydiert worden, $p_H = 1{,}5$. Manometerflüssigkeit: Wasser. Die Versuche sind bei 20° und bei 30° ausgeführt.

	I	II	III	IV	V	VI
Eisen, je 1 ccm $FeSO_4$ . .	$^m/_{200}$	$^m/_{100}$	$^m/_{50}$	$^m/_{10}$	$^m/_4$	$^m/_2$
mg Eisen	0,28	0,56	1,12	5,6	14	28
O_2-Äquivalent cmm	28	56	112	560	1400	2800

Die Versuche der Reihe A ($p_H = 4{,}2$) in Tab. 13, die in Fig. 2 anschaulich gemacht sind, zeigen eine sehr befriedigende Beziehung zwischen O_2-Aufnahme und Fe^{II}-Mengen; das Verhältnis zwischen dem verbrauchten Sauerstoff und dem O_2-Äquivalent des jeweils angewandten Eisens ist nahezu konstant, wenn man von dem der Natur der Dinge nach

Digitized by Google

Reihe A.

Tabelle 13.

t (Min.)	I		II		III		IV		V		VI	
	20°	30°	20°	30°	20°	30°	20°	30°	20°	30°	20°	30°
5	—	62	—	70	—	280	—	1070	—	935	—	1085
10	100	116	151	204	290	360	1190	1880	1600	1660	2040	2020
15	141	132	218	265	383	415	1760	2350	2300	2450	2900	2950
30	158	155	236	275	495	495	2570	3050	4550	4800	5700	5900
45	175	170	255	285	513	535	2730	3130	5850	6130	7850	8250
60	183	185	274	290	520	535	2780	3130	6350	6950	9200	10200
75	191	185	—	290	—	535	—	3150	—	7200	—	11700
90	191	195	283	290	533	—	2840	3150	6650	7300	11300	12400
120	191	195	293	—	550	—	2840	3150	6660	7450	12100	13550
150	—	—	293	—	550	—	—	—	—	7550	—	14100
180	—	—	—	—	—	—	—	—	6710	7600	12600	14650
210	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
240	—	—	—	—	—	—	—	—	6750	7700	13000	15100

Reihe B.

Tabelle 14.

15	—	46	—	115	—	360	—	3100	—	945	—	93
30	—	85	9	230	46	680	160	5270	66	2520	59	230
45	8	108	19	310	115	875	1090	5850	113	3400	92	385
60	33	155	85	370	313	935	2770	5950	263	3650	176	440
90	67	256	180	495	580	1085	4150	6070	1600	3900	327	643
120	90	270	255	525	700	1110	4500	6100	2720	3950	435	770
150	100	280	293	530	770	1110	4600	6100	3150	4150	535	850
180	133	285	340	540	835	1110	4700	6100	3350	4250	640	945
210	175	—	370	—	865	—	4750	—	3430	—	687	—
240	183	—	388	—	880	—	4800	—	3520	—	764	—

Digitized by Google

mit Fehlern behafteten Versuch I mit der kleinsten Eisenmenge absieht. Der Quotient liegt überall nahe bei 5, d. h. es werden jeweils von einem Atom Eisen 4 Äquivalente Sauerstoff für die Oxydation der Weinsäure aktiv gemacht. Dieses Verhältnis ändert sich kaum bei 30°, d. h. die Aktivierung hat keinen Temperaturkoeffizienten. Vgl. dazu Tab. 15.

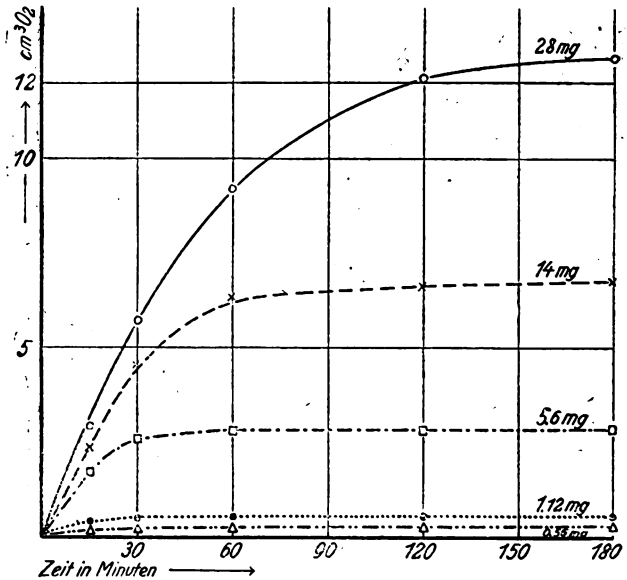


Fig. 2. Weinsäure: Wechselnde Fe^{II}-Konzentration bei p_H 4,2 und 20°.

Proportionalität besteht nicht nur für den Gesamtumsatz, sondern wie aus den Zahlenwerten für die Reihe A und aus der Zeichnung hervorgeht, ziemlich weitgehend auch für die Kinetik des Vorgangs. Für das Nachhinken des Ansatzes VI ist vielleicht die für den großen O_2-Bedarf nicht ausreichende Lösungsgeschwindigkeit des Gases verantwortlich.

Wie man aus den Umsatzzahlen in A weiter sieht, wird die Reaktion durch Steigerung der Temperatur von 20° auf 30° bei $p_H = 4{,}2$ nicht wesentlich beschleunigt. Davon wird noch die Rede sein.

Digitized by Google

Tabelle 15.

Verhältnis der O_2-Aufnahme zum Sauerstoffäquivalent des Eisens.

	I	II	III	IV	V	VI
A 20° (nach 180 Min.) . . .	6,8	5,2	4,9	5,0	4,8	4,65
A 30° („ 180 „) . . .	7,0	5,2	4,8	5,6	5,4	5,4
B 20° („ 4 Stdn.) . . .	6,5	6,9	7,9	8,6	2,5	0,27
B 30° („ 3 „) . . .	10,2	9,7	9,9	10,8	3,0	0,34

Ganz anders liegen die Dinge, wenn man die *freie* Weinsäure bei Gegenwart von Eisen der Autoxydation unterwirft (Reihe B, Tab. 14). Der Prozeß kommt hier nur allmählich zur Entwicklung, wie der Vergleich von B mit A innerhalb der ersten 30—45 Minuten dartut. Dann aber tritt die Autoxydation mit einem Mal schlagartig in Erscheinung. Der induktive Charakter der Reaktion prägt sich in allen 6 Ansätzen, mit besonderer Deutlichkeit in IV, aus. Was aber hier besonders auffällt, das ist das Nachlassen der Aktivierungsintensität mit der von Ansatz IV (der ein Optimum darzustellen scheint) an steigenden Fe^{II}-Konzentration. Der Quotient, der dies zahlenmäßig zum Ausdruck bringt, ist in Tab. 15 verzeichnet, und man sieht, daß die Menge des aktivierten Sauerstoffs in V (bei 20°) auf 1,5 Äquivalente sinkt, daß in VI innerhalb der Zeit, in der in den parallelen Ansätzen die Reaktion im wesentlichen beendet ist, erst die $^1/_4$ des Eisenäquivalents entsprechende Menge Sauerstoff aufgenommen ist. Dabei ist die absolute Eisenmenge von 28 mg, rein stöchiometrisch betrachtet, gegenüber den 20 ccm m-Weinsäure geringfügig.

Die Beobachtung lehrt, daß Eisen in einer über ein bestimmtes optimales Verhältnis hinausgehenden Konzentration die induktive Autoxydation der freien Weinsäure hemmt. Der Charakter der Induktion kommt in den Versuchen der Reihe B klar zum Ausdruck. Die geringe Autoxydationsbereitschaft von Fe^{II} bei hoher $H^{\cdot}$-Konzentration drückt sich in der Latenzperiode der ersten 30 Minuten aus, in der wenigstens bei 20° kein Sauerstoff aufgenommen wird. Erst die allmählich gebildete

Digitized by Google

Dioxymaleinsäure vermittelt die Beschleunigung der Umsetzung. Dies wird nachher experimentell erwiesen. Von Fe^{III} wird jener Induktor augenblicklich weiter oxydiert. Es sieht so aus, als ob das in den Versuchen V und namentlich VI zu Anfang in größerer Konzentration gebildete dreiwertige Eisen die induzierende Dioxymaleinsäure nicht in der Reaktionslösung Fuß fassen lasse und daß aus diesem Grunde der erstaunliche Abfall der Eisenwirkung bei höherer Konzentration sich ergebe.

In der bei 30° ausgeführten Versuchsreihe B kommt eine Aktivitätssteigerung gegenüber der um 10° niedrigeren Temperatur für die kleineren Eisenmengen (I—IV) zum Vorschein; die erhöhten Quotienten für B 30° sind in Tabelle 15 angegeben.

Daß die erörterte Anomalität in der Reihe A nicht auftritt, erklärt sich daraus, daß einmal bei $p_H = 4{,}2$ die Reaktion zwischen Fe^{II} und Sauerstoff viel rascher erfolgt, so daß die hemmende Wirkung des Fe^{III} — die sich zu Anfang wohl auch bemerkbar macht — durch die in viel größerer Menge entstehende Dioxymaleinsäure rasch überwunden wird, zum zweiten aber wohl aus der verminderten Oxydationsgeschwindigkeit von Fe^{III} gegenüber der Dioxymaleinsäure in schwach saurer Lösung.

Die Erklärung, die wir hier gegeben haben, wird durch die folgenden Versuche bewiesen. Es wird gezeigt:

1. Daß Weinsäure durch die optimale Fe^{II}-Menge bei gleichzeitigem Zusatz von Fe^{III} überhaupt nicht in meßbarem Umfang autoxydiert wird.

2. Daß eine minimale Menge von Dioxymaleinsäure die Autoxydation der Weinsäure in außerordentlichem Maß beschleunigt.

Der Einfluß von Fe^{III} und von Dioxymaleinsäure auf die Fe^{II}-Autoxydation der Weinsäure.

Vier Ansätze. Jeweils 5 ccm m-Weinsäure und 1 ccm $^m/_{10}$-$FeSO_4$. Gesamtvolumen 20 ccm.

Digitized by Google

Dazu:

I — II 1 ccm $^{m}/_{10}$-Eisenalaun — III 1 mg Dioxymaleins. — IV 5 mg Dioxymaleins.

$p_H = 1{,}6$. $T = 10°$ O_2-Äquivalent des Eisens 560 cmm. Manometerflüssigkeit: Wasser. a = O_2-Aufnahme. b = entwickeltes CO_2.

Tabelle 16.

t (Min.)	I		II	III		IV	
	a	b		a	b	a	b
5	—	—		122	31	480	58
10	23	8		253	46	1145	300
15	35	12		570	130	1880	840
30	46	15		1590	720	3150	1965
45	46	15	Keine	2220	1240	3540	2330
60	69	31	meßbare	2460	1515	3890	2640
90	81	28	O_2-Auf-	2550	1605	4110	2840
120	139	62	nahme	2620	1675	4240	2950
150	960	630		2640	1685	—	—
180	1830	950		2660	1700	—	—
210	2060	1120		2680	1720	—	—
240	2150	1170		2690	1720	—	—

Ansatz II mit dem Zusatz von Eisenalaun hat keinen meßbaren Umsatz. Das dreiwertige Eisen hält das Reaktionssystem vollkommen in Schranken und macht die geschilderte hemmende Wirkung auch größerer Fe^{II}-Konzentrationen in dem dargelegten Sinne verständlich.

Die starke Induktionswirkung des einen Milligramm Dioxymaleinsäure in III gegenüber I bedarf keiner weiteren Erläuterung. Gleichzeitig sehen wir den Gesamtumsatz in III, noch erheblicher in IV, gesteigert. Diese Steigerung ist nur zum kleinsten Teil durch den O_2-Verbrauch der zugefügten Dioxymaleinsäure veranlaßt, denn 1 mg davon verbraucht, selbst wenn wir ihr ein volles Mol O_2 zubilligen, nur 150 cmm Sauerstoff. Die Dioxymaleinsäure übt also nicht nur auf die Autoxydationsgeschwindigkeit, sondern auch auf den Umfang der Oxydation einen steigernden Einfluß aus. Davon wird noch eingehender die Rede sein.

Im Laufe der Reaktion, mit dem Anwachsen der Fe^{III}-Konzentration in der Lösung, wird die zugefügte und

Digitized by Google

jeweils neugebildete Dioxymaleinsäure oxydativ zerstört, und schließlich kommt der Prozeß aus den gleichen Gründen, die ihn in II nicht zur Entfaltung kommen lassen, zum Stillstand.

Von Dioxymaleinsäure wird Fe^{III} mit großer Geschwindigkeit zu Fe^{II} reduziert. Die Autoxydation kann erneut vor sich gehen und schafft sich mit ihrem aus der Aktivierung hervorgehenden Oxydationsprodukt, eben der Dioxymaleinsäure, erneut den Träger der reaktionsbeschleunigenden Wirkung.

Schließlich bringt der in stets gleicher Konzentration vorhandene Sauerstoff unter oxydativer Zerstörung der induzierenden Substanz das Eisensystem ganz auf die Fe^{III}-Seite; der Prozeß kommt zum Stillstand. Dies ist nur erklärlich, wenn die Autoxydation der Weinsäure von Nebenreaktionen begleitet wird. Das relativ hohe Verhältnis $CO_2 : O_2$ in unseren Versuchen belegt diese Annahme. Es werden später Systeme behandelt, in denen kleine Mengen Dioxymaleinsäure die Autoxydation eines Substrats, das mit Fe^{II} allein auch rasch zum Abschluß der Reaktion gebracht wird, katalytisch, nicht nur induktiv beschleunigen.

Eine Entwirrung der verschiedenen Einflüsse gemäß unserem auf S. 105 gegebenen Schema ist bei der Autoxydation der Weinsäure nicht möglich. Es erscheint aber sehr wahrscheinlich, daß die hauptsächliche Wirkung auf der Aktivierung des Sauerstoffs durch Fe^{II} nach A 2a beruht, die nach unserer Meinung hier das Äquivalent 1 überschreitet. Aber dies ist nicht bewiesen.

Die Wirkung der Dioxyweinsäure auf die Autoxydation der Weinsäure.

Beim Studium der eigenartigen, die Autoxydation bei Gegenwart von Eisen beschleunigenden Wirkung der Dioxymaleinsäure kamen wir zu der Erkenntnis, daß nicht diese Säure selbst, sondern ihr Oxydationsprodukt, die *Dioxyweinsäure*, der eigentliche aktive Faktor ist. Obwohl diese Verhältnisse erst in einem späteren Kapitel zur Erörterung gelangen, wollen wir doch, um den Zusammenhang hier auf-

Digitized by Google

recht zu erhalten, die Versuche anführen, durch die die Beteiligung der Dioxyweinsäure an der Autoxydation der Weinsäure experimentell belegt wird.

Die Versuche sind den zuletzt gebrachten, in denen kleine Mengen Dioxymaleinsäure der Lösung der freien Weinsäure zugesetzt waren, genau nachgebildet. Während dort, um die Selbstzersetzung der Dioxymaleinsäure hintanzuhalten, bei 10° gearbeitet wurde, beträgt die Reaktionstemperatur jetzt 20°. Es sind 3 Ansätze vom Gesamtvolumen 20 ccm, die jeweils 5 ccm m-Weinsäure und 1 ccm $^{m}/_{10}$-$FeSO_4$ enthalten.

I ist der zusatzfreie Vergleichsversuch, II enthält 1,2 mg, III 6 mg Dioxyweinsäure.

Tabelle 17.

t (Min.)	I		II		III	
	a	b	a	b	a	b
5	0	0	23	0	85	35
10	17	0	76	9	640	185
15	25	0	306	96	1410	680
30	915	535	2300	1545	3120	2225
45	2350	1530	2830	2025	3600	2695
60	2660	1915	2920	2090	3720	2800
90	2800	2035	3000	2160	3820	2875
120	2820	2045	3040	2190	3920	2960

Der O_2-Verbrauch der Dioxyweinsäure beträgt pro Milligramm nur 62 cmm. Die Beschleunigung der induzierten Oxydation ergibt sich deutlich aus den Versuchen. Gleichzeitig erkennt man den Einfluß der Temperatur auf die Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit. Während in dem zusatzfreien Versuch I bei 10°, der auf S. 127 verzeichnet steht, die Induktionswirkung erst nach 90 Minuten eintritt, ist sie hier schon vor Ablauf der ersten halben Stunde wahrzunehmen. Außerdem bedingt die erhöhte Temperatur auch eine Steigerung des Gesamtumsatzes (2820 cmm O_2 gegenüber 2150), der in der halben Zeit erreicht wird.

Temperaturabhängigkeit der Weinsäure–Eisen–Autoxydation.

Darüber unterrichten die auf Tab. 18 folgenden Versuche, in denen Geschwindigkeit und Umsatz bei ver-

Digitized by Google

Es handelt sich um folgende Ansätze vom jeweiligen Gesamtvolumen 20 ccm.

	I	II	III
	5 ccm m-Weinsäure 1 ccm $^{m}/_{10}$-$FeSO_4$	Dazu 1,8 ccm 5n-NaOH	Wie I, dazu 2,1 ccm 5n-NaOH
p_H	1,4	4,2	7,5

O_2-Äquivalent des Eisens 560 cmm. T = 10, 20 und 30°. Manometerfüllung: Wasser. a = aufgen. O_2, b = abgegeb. CO_2.

Tabelle 18.

t (Min.)	$I_{10°}$		$I_{20°}$		$I_{30°}$		$II_{10°}$		$II_{20°}$		$II_{30°}$		$III_{10°}$		$III_{20°}$		$III_{30°}$	
	a	b	a	b	a	b	a	b	a	b	a	b	a	b	a	b	a	b
5	35	12	8	0	680	300	352	127	740	295	825	435	440	60	865	365	785	475
10	46	15	16	0	1550	830	645	298	1190	695	1250	795	610	187	1090	570	1270	920
15	58	20	33	0	2320	1645	1040	525	1580	1075	1570	1075	750	302	1180	640	1485	1135
30	58	20	1530	895	2670	1980	1400	865	1830	1320	1860	1365	880	415	1300	760	1700	1350
45	—	—	2420	1690	3000	2290	—	—	1900	1375	1945	1450	—	—	1365	825	1810	1460
60	58	20	2560	1810	3060	2325	1500	947	1930	1385	2000	1500	1010	530	1400	860	1840	1490
90	266	98	2600	1850	3100	2365	1560	988	1960	1400	2030	1530	1070	540	1400	860	1840	1490
120	1360	710	2630	1870	3140	2405	1620	1040	1970	1410	2040	1540	1125	560	1400	860	1840	1490
150	2140	1254	2650	1880	3180	2445	1660	1070	1990	1430	2050	1550	1125	545	1400	860	1840	1490
180	2200	1280	2650	1880	3240	2505	1675	1065	1990	1430	2050	1550	1135	555	—	—	—	—
240	2230	1290	—	—	—	—	1685	1065	—	—	—	—	1145	565	—	—	—	—

Digitized by Google

schiedener Wasserstoffzahl und bei 10, 20 und 30° untersucht werden.

Die Verhältnisse der Autoxydation der Weinsäure sind nicht streng reproduzierbar; vor allem ist das Einsetzen der Reaktion in den ungepufferten Lösungen von unkontrollierbaren Zufällen abhängig. Die Durchschnitts-

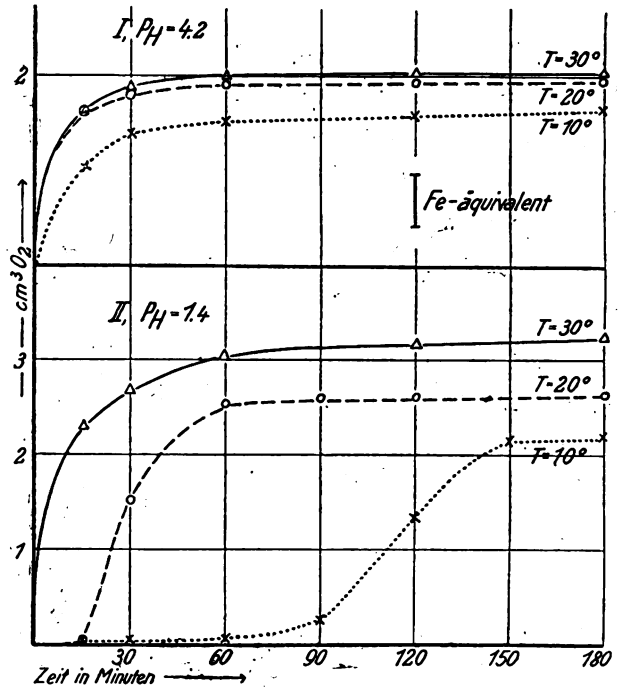


Fig. 3. Weinsäure: Einfluß der Temperatur.

ergebnisse aus zahlreichen Versuchen entbehren deshalb der vollen Schärfe.

In allen Reihen der Tabelle wird bei 20° eine größere Menge Sauerstoff für die Oxydation der Weinsäure aktiviert als bei 10°, und zwar beträgt diese Steigerung 15 bis 25 Proc. Für den Vergleich der Geschwindigkeiten darf man nur die ersten Zeiten der Reaktion, wo noch vergleichbare Fe^{II}-Konzentrationen vorliegen, heranziehen. Siehe dazu Fig. 3. Das Fe^{II}-Äquivalent ist natürlich mit zu berücksichtigen.

Digitized by Google

Dann ergibt sich ein Temperaturkoeffizient von ungefähr 2, also von normaler Größe. Man sieht auch, daß die Versuche bei 20° ungefähr in der halben Zeit in die Nähe des Gesamtumsatzes gelangen, wie die bei 10° durchgeführten. Dagegen bringt die Temperatursteigerung von 20 auf 30° keine erhebliche Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit. In der Reihe mit freier Weinsäure (I) steigert sich zwar die Gesamtaufnahme zwischen 20 und 30° noch um 20 Proc., auch die Geschwindigkeit ist erhöht; die Reihen II 20° und II 30° jedoch lassen keinen Unterschied erkennen. Ähnliche Verhältnisse gelten auch für eine Versuchsreihe bei 40°, deren Einzelwerte hier nicht angeführt werden.

Im neutralen Gebiet ist eine Erhöhung des Umsatzes, nicht aber eine solche der Geschwindigkeit wahrzunehmen. Da sich der Temperatureinfluß auf die verschiedenen Glieder der verwickelten Gesamtreaktion in verschiedenem Maße geltend macht, ist eine Erklärung für die Anomalie des Temperaturkoefffzienten nicht leicht zu geben. Man wird aber vor allem daran zu denken haben, daß als konträrer Faktor der Reaktionsbeschleunigung die mit der Temperatur zunehmende Zersetzlichkeit der Dioxymaleinsäure vor allem in Frage kommt.

Die *Wirkung von Neutralsalzen* auf die Autoxydation der Weinsäure in Gegenwart von Fe^{II} ist von der Art, wie sie Warburg[1]) kurz schildert. In Ansätzen von 20 ccm Volumen, die für Weinsäure halbmolar waren, bewirkte *Natriumsulfat* der gleichen Konzentration eine Verdoppelung der Reaktionsgeschwindigkeit und, was besonders bemerkenswert ist, eine Steigerung des Umsatzes um 50 Proc., während Natriumchlorid in derselben Konzentration so stark hemmte, daß während 150 Minuten kaum eine O_2-Aufnahme erfolgte. Nicht anders verhielten sich die Ansätze bei Zugabe von NaBr und NaJ, Natriumnitrat dagegen rief auch eine merkliche Beschleunigung und Umsatzsteigerung gegenüber dem zusatzfreien Versuch hervor.

Hier spielen sicher Rivalitäten von Komplexbildnern

[1]) H. 92, 249 (1914).

Digitized by Google

um das Eisen eine Rolle, die sich wohl nur schwer im einzelnen aufdecken lassen werden. Aber da man die relative Festigkeit der Chloro-Komplexe des Eisens kennt, wird man berechtigt sein, von dieser Seite aus den hemmenden Einfluß der Halogenide zu beurteilen.

Berücksichtigt man die fast ebenso große hemmende Rolle, die ein Zusatz von Sulfat bei der Autoxydation von Fe^{II} spielt (vgl. S. 110), so erscheint die Folgerung berechtigt, daß die längere Erhaltung des Eisens auf der zweiwertigen Stufe gegenüber der Weinsäure im Sinne einer O_2-Aktivierung wirksam ist.

Es sollen nur einige Meßwerte, die die beschleunigende Wirkung von Sulfat belegen, hier wiedergegeben werden. Die Eisenmenge betrug 1 ccm $^m/_{10}$. $T = 20^0$. a = O_2. b = CO_2.

Tabelle 19.

t (Min.)	Normalansatz		Zugabe von Na_2SO_4	
	a	b	a	b
7,5	25	0	375	45
15	133	29	1700	90
30	1750	920	3500	2530
60	3120	2195	4800	3750
120	3320	2350	4950	3895

Änderung der Weinsäure-Konzentration bei gleicher Fe^{II}-Menge.

	I	II	III	IV	V	VI	VII
Weinsäure . .	1 ccm $^m/_1$-	2,5 $^m/_1$-	5 $^m/_1$-	5 ccm 2 m-	5 ccm 4 m-	6,9*)	9,2*)
NaOH	2,05 $^n/_1$-	1,05 5 n-	2,1 5 n-	1,75 11,5 m-	3,7 11 n-	—	—
H_2O	1,95	0,45	—	1,25	1,3	7	7
$^n/_1$-Essigsäure .	5	5	4	4	3	4	4
$^m/_1$-Na-Acetat .	10	11	8	8	6	8	8
Gesamtlös. molar auf Weinsäure	0,05	0,125	0,25	0,5	1,0	1,5	2,0

*) g Na-Tartrat + $2H_2O$.

p_H war in allen Lösungen etwa 5. Jede Lösung erhielt unmittelbar vor Beginn des Versuches 1 ccm $^m/_2$-$FeSO_4$ zugefügt.

Digitized by Google

$T = 35°$. Fe^{II}-Äquiv. 2,8 ccm O_2; die Gesamtlösung ist daran 0,025 molar. Hg im Manometer. a = O_2-Aufnahme, b = CO_2-Entwicklung.

Tabelle 20.

t (Min.)	I		II		III		IV		V		VI		VII	
	a	b	a	b	a	b	a	b	a	b	a	b	a	b
1	0,22	—	0,44	0,22	0,23	—	—	—	0,23	0,24	0,23	0,23	0,11	0,01
2	0,44	0,13	0,56	0,25	0,48	—	0,33	0,33	0,33	0,22	0,46	0,46	0,21	0,01
4	1,34	0,21	1,11	0,29	1,37	0,53	1,02	0,91	0,80	0,56	0,91	0,81	0,44	0,02
6	2,24	0,59	2,01	0,56	2,28	1,11	2,19	1,24	1,26	0,91	1,37	1,19	0,89	0,38
8	2,78	0,84	2,68	0,94	2,74	1,33	2,63	1,38	1,59	1,00	1,84	1,37	1,45	0,83
10	3,36	1,00	3,16	0,99	4,12	2,34	3,08	1,90	2,29	1,59	2,52	1,81	2,13	1,31
15	4,35	1,69	4,94	2,37	5,48	2,88	4,92	3,16	3,66	2,73	3,66	2,71	3,24	2,11
30	5,14	2,16	6,29	3,01	7,90	4,60	9,15	6,56	7,30	5,41	8,15	6,39	7,25	5,60
45	5,36	2,20	6,31	2,95	8,25	4,73	10,52	7,81	10,25	7,90	11,40	8,90	10,50	8,34
60	5,44	2,16	6,36	2,88	8,46	4,68	10,70	7,99	11,65	9,06	13,70	10,88	13,12	10,65
90	5,49	2,11	6,59	3,11	8,46	4,56	10,84	8,07	15,70	12,53	14,30	11,36	17,65	14,36
120	5,56	2,18	6,83	3,25	8,55	4,55	10,92	8,09	15,89	13,78	16,10	13,04	19,50	15,61
210	6,29	2,57	—	—	8,70	4,59	—	—	16,35	—	16,40	13,34	19,50	15,62

Digitized by Google

Die erhaltenen Werte finden sich auf Tab. 20. In Fig. 4 ist der Reaktionsverlauf in III—VII zur Darstellung gebracht. Wenn man I und II einbezieht, ergibt sich nicht der erwartete Unterschied in der Geschwindigkeit des O_2-Verbrauches innerhalb der ersten 30 Min. Ja, die Lösungen von niedriger Weinsäure-Konzentration haben in dieser Zeit ganz deutlich rascheren Umsatz. Das Maß der

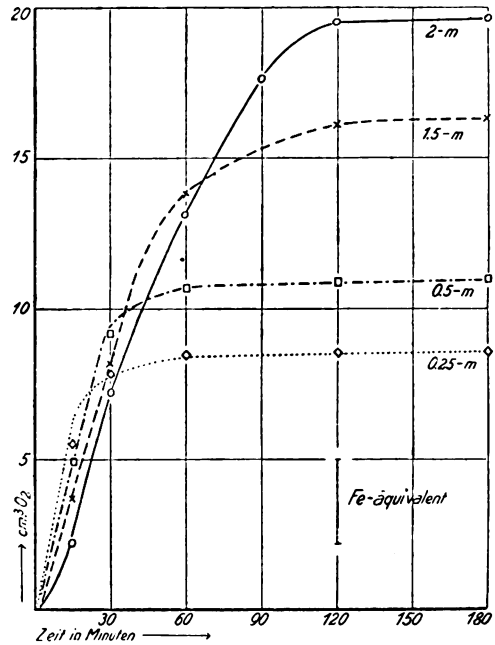


Fig. 4. Weinsäure: Wechselnde Substrat-Konzentration.

Gesamtreaktion bleibt aber hinter dem der höheren Konzentration weit zurück und der Abschluß wird in den ersten Reihen (I, II, III) bälder erreicht als später. Man kann aus diesen Beobachtungen schließen, daß die Reaktionsgeschwindigkeit vornehmlich durch das Eisen und nur in geringerem Maße durch die Konzentration des Substrats bestimmt wird, daß also der mit dem Sauerstoff reagierende Bestandteil der Lösung ein Fe^{II}-Weinsäurekomplex ist. Aus dem Umstand, daß in den Ansätzen mit kleiner Weinsäure-

Digitized by Google

Konzentration das Eisen schneller zum Erliegen kommt als in denen mit größerer, ist zu entnehmen, daß die wirksame Form des Eisens bei Gegenwart eines Überschusses an Weinsäure konserviert wird. Sicherlich spielt auch die mit zunehmender Weinsäure-Konzentration sich vermindernde Sauerstoff-Löslichkeit in die beobachteten Reaktionsverhältnisse hinein.

Nach orientierenden Versuchen drückt sich die Löslichkeit des Sauerstoffs in den Lösungen I—VI in folgenden Zahlen aus. Die Löslichkeit in reinem Wasser ist = 100 gesetzt. $T = 19°$.

I	II	III	IV	V	VI
78	69	65	55	47	33

Änderung des Sauerstoffdruckes bei gleicher Weinsäure-Konzentration.

Der Ansatz war der von III auf S. 133: 5 ccm $^m/_1$-Weinsäure, 2,1 ccm 5n-NaOH, 4 ccm n-Essigsäure + 8 ccm $^m/_1$-Na-Acetat, 1 ccm $^m/_2$-$FeSO_4$. $p_H = 5$. $T = 35°$. Fe^{II}-Äquiv. 2,8 ccm O_2. Der geringe Überdruck über 1 Atm. wurde durch Erhöhung der Quecksilbersäule hergestellt, die Gasgemische von kleineren O_2-Drucken wurden aus Sauerstoff oder Luft und Stickstoff bereitet.

	I	II	III	IV	V	VI
O_2-Partialdrucke in mm Hg	805	720	540	360	145	75

Die Geschwindigkeit der Sauerstoffaufnahme verringert sich, wie aus Tab. 21 hervorgeht, mit der abnehmenden Konzentration des Gases und das Ende der Autoxydation wird im konz. Gas rascher erreicht als im verdünnten. Jedoch sieht man deutlich, wie in den Ansätzen mit verdünntem O_2 der absolute Gesamtverbrauch größer ist als in denen mit höherem O_2-Druck.

Ähnliche Verhältnisse sind auch bei der durch Eisen beschleunigten Oxydation durch H_2O_2 zutage getreten[1]) und wir glauben, daß auch hier, gegenüber dem Sauerstoff, das im Weinsäurekomplex gebundene Fe^{II} länger geschützt und dadurch zur O_2-Aktivierung geeignet bleibt, wenn der Partialdruck des Gases und damit seine Konzentration in der Reaktionslösung klein ist. Jedoch halten wir die Unter-

[1]) Vgl. A. 457, 20ff. (1927).

Digitized by Google

Tabelle 21.

$a = O_2$, $b = CO_2$.

t (Min.)	I		II		III		IV		V		VI	
	a	b	a	b	a	b	a	b	a	b	a	b
1	0,22	0,11	0,23	—	0,11	—	—	—	0,11	0,11	—	—
2	0,45	0,10	0,46	—	0,22	—	0,11	—	0,33	0,13	—	—
4	1,14	0,43	1,37	0,53	1,03	0,32	0,45	—	0,56	0,25	0,11	0,11
6	2,05	0,88	2,28	1,11	1,79	0,77	0,69	—	0,79	0,39	0,23	0,23
8	2,86	1,21	2,74	1,33	2,23	0,78	1,14	0,20	1,11	0,49	0,34	0,34
10	3,78	1,65	4,12	2,34	2,80	1,25	1,59	0,42	1,35	0,64	0,45	0,34
15	5,95	3,36	5,48	2,88	4,70	2,57	2,64	0,75	1,81	0,99	0,69	0,46
30	7,55	4,61	7,90	4,60	7,60	4,62	6,15	3,01	3,05	1,62	1,37	0,90
45	7,90	4,84	8,25	4,75	8,24	4,66	7,80	4,38	4,64	2,59	2,18	1,24
60	8,33	5,04	8,46	4,68	8,60	5,03	7,99	4,46	5,09	2,96	2,86	1,81
90	8,33	5,14	8,46	4,56	8,71	5,27	8,33	4,67	6,53	4,04	4,03	2,63
120	8,33	5,04	8,55	4,55	8,85	5,27	8,47	4,81	7,61	4,63	4,91	3,02
180	—	—	—	—	8,85	5,37	8,66	5,00	8,80	5,50	6,30	3,95
240	—	—	—	—	—	—	8,90	5,24	9,19	5,71	—	—
360	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	7,63	5,04

Digitized by Google

schiede im Endumsatz nicht für genügend groß, als daß sie als beweisend für die erörterte Möglichkeit angesehen werden könnten. Diese Seite der Frage bedarf noch gründlicherer Versuche.

Einfluß von Kupfer auf die durch Eisen beschleunigte Autoxydation der Weinsäure.

Während geringe Mengen von Cu^{II} die Autoxydation der Weinsäure so gut wie unbeeinflußt lassen, wirken sie je nach der Acidität der Lösung mehr oder weniger stark beschleunigend auf den schon unter der Wirkung von Fe^{II} stehenden Vorgang.

	I	II	III
m-Weinsäure . .	5	5	5
5 n-NaOH	1,5	2	2,1
n-Essigsäure . . .	11,5	2,4	—
m-Na-Acetat . . .	—	9,6	11
p_H	3,5	5	7,5

Jeweils mit Wasser auf 20 ccm. Zu den Versuchen A je 1 ccm $^m/_{10}$-$FeSO_4$, zu den Versuchen B außerdem je 1 ccm $^m/_{10}$-$CuSO_4$. $T = 10°$. Sauerstoff.

Tabelle 22.

t (Min.)	I		II		III	
	A	B	A	B	A	B
5	127	302	490	695	469	580
10	173	528	705	950	503	605
15	289	712	850	1115	520	612
30	510	1055	1005	1275	520	612
45	682	1255	1060	1310	—	—
60	845	1400	1090	1360	—	—
90	1075	1520	1115	1390	—	—
120	1240	1640	—	—	—	—
150	1330	1690	—	—	—	—
180	1375	1730	—	—	—	—

Cu^{II}, in geringer Menge einer Fe^{II}-Salz-Lösung zugesetzt, beschleunigt deren Autoxydation. In dem Gleichgewicht $Cu^{II} + Fe^{II} \rightleftarrows Cu^{I} + Fe^{III}$ ist Cu^{I} neben Fe^{II} der O_2-akti-

Digitized by Google

vierende Bestandteil. Unterhalb des Neutralpunktes werden zwar die Teilnehmer der linken Seite der Gleichung in der reinen Ionenreaktion bei weitem dominieren und die katalytische Wirkung des Kupfers wird gering sein. Allein die Komplexbildung vermag anscheinend die Oxydations-Reduktions-Potentiale der beteiligten Metalle in vorläufig unbekannter Weise zu verschieben, so daß die Verstärkung der Kupferwirkung verständlich wird.

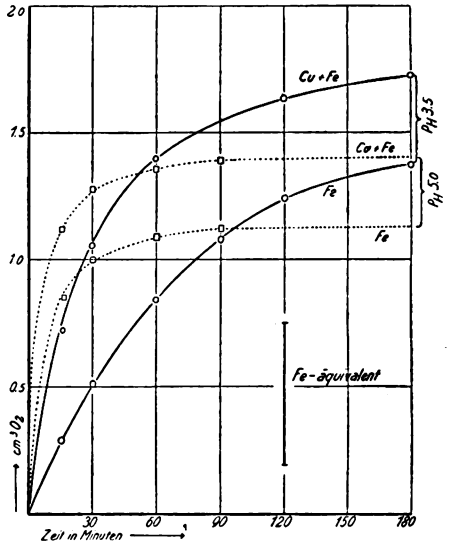


Fig. 5. Weinsäure: Einfluß des Cu.

Hier steigert das Kupfer in I und II den Gesamtumsatz um 20—30 Proc., zudem die Geschwindigkeit der O_2-Aufnahme um das 2—3 fache (Tab. 22 und Fig. 5). In III ($p_H = 7{,}5$) ist Cu OH ausgefallen, daher keine namhafte Wirkung.

Einfluß von Chinon auf die Fe^{II}-Autoxydation der Weinsäure.

Wir werden in einem späteren Kapitel zeigen, daß geringe Mengen Chinon die Autoxydation des Hydrochinons in Eisen-Gegenwart beträchtlich hemmen. Um zu sehen, ob diese verzögernde Wirkung sich auch in einem andersartigen Autoxydationssystem bemerkbar macht, haben wir die Re-

Digitized by Google

aktion der Weinsäure in dem sonst üblichen Ansatz mit wechselnder Chinon-Zugabe geprüft.

5 ccm m-Weinsäurelösung, 1,5 ccm 5 n-NaOH, 11,5 ccm n-Essigsäure, 1 ccm $^{m}/_{10}$-$FeSO_4$. Gesamtvol. 20 ccm. $p_H = 3{,}5$. $T = 10^0$. Eisenäquivalent 560 cmm O_2. a = O_2, b = CO_2

	I	II	III	IV
$n/_{10}$-Chinon in ccm . . .	—	0,1	0,5	1,0
mg Chinon	0	0,54	2,7	5,4

Tabelle 23.

t (Min.)	I		II		III		IV	
	a	b	a	b	a	b	a	b
15	254	100	218	106	104	35	0	0
30	462	232	420	251	185	78	0	0
45	658	352	595	333	290	145	0	0
60	820	560	695	405	347	171	8	8
90	1072	610	895	510	462	232	25	6
120	1250	738	1050	647	543	275	67	11
150	1340	800	1150	718	600	294	—	—

Die Hemmung ist sehr bedeutend und scheint am Eisen anzugreifen. Die dem vorhandenen Fe^{II} halbäquivalente Menge (III) setzt die Geschwindigkeit der O_2-Aufnahme auf die Hälfte herab, das volle Äquivalent Chinon bringt die Reaktion vollkommen zum Stillstand.

Dioxymaleinsäure.

Das Interesse für die Autoxydation der Dioxymaleinsäure geht hervor aus dem wichtigen induktiven Einfluß, den die Säure im Komplex der Weinsäure-Autoxydation ausübt.

Da Dioxymaleinsäure schon bei mittlerer Temperatur ziemlich rasch in Glykolaldehyd und 2 Mol CO_2 zerfällt (*Fenton*), wurde ihre Untersuchung bei 10° vorgenommen. Bei der Schwerlöslichkeit des K- und Na-Salzes wurde in den gepufferten Versuchen das Li-Salz, als Pufferlösung Essigsäure + Li-Acetat verwendet. In der Wirkung von Fe^{II} und Fe^{III} besteht hier kein Unterschied, da das dreiwertige Eisen alsbald von der Säure reduziert wird.

Digitized by Google

Bei 10° wird die Selbstzersetzung stark zurückgedrängt. Dies zeigt der Versuch A in Tab. 24, der unter reinem Stickstoff ausgeführt ist. Geringe Mengen Fe^{II}-Salz erhöhen die CO_2-Abspaltung in Stickstoff auf etwa das Dreifache (B). Die unter den gleichen Bedingungen angestellten Versuche C geben ein Bild von der *spontanen eisenlosen Autoxydation* der Dioxymaleinsäure, die bereits von Warburg beobachtet worden ist[1]), bei *wechselnder Säurekonzentration.* Die Reihe D endlich (Tab. 25) unterrichtet über den Einfluß des *Eisens* bei der Autoxydation der Dioxymaleinsäure, und zwar wie unter C bei wechselnder Konzentration. Eine sich anschließende Versuchsreihe (Tab. 26) enthält die Beobachtungen, die sich bei *verschiedener Eisenkonzentration* ergeben haben. Die theoretischen Folgerungen aus dem Ergebnis der Messungen werden wir im Anschluß an diese gemeinsam besprechen. Die verwendeten Lösungen hatten nachstehende Zusammensetzung:

	A	B	C_1	C_2	C_3	D_1	D_2	D_3	D_4	D_5
Dioxymaleinsäure in g	0,1	0,1	0,05	0,1	0,2	0,025	0,05	0,1	0,2	0,3
4 n-LiOH in ccm . .	0,3	0,3	0,15	0,3	0,6	0,075	0,15	0,3	0,6	0,9
n-Essigsäure in ccm .	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
m-Li-Acetat in ccm .	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8
$m/_{10}$-Ferrosulfat . . .	—	1	—	—	—	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1

Jeder Ansatz wurde mit Wasser auf 20 ccm aufgefüllt. $p_H = 4{,}8$, $T = 9°$. Manometerflüssigkeit Brodie. $a = O_2$, $b = CO_2$.

Tabelle 24.

t (Min.)	A CO_2	B CO_2	C_1		C_2		C_3	
			a	b	a	b	a	b
4	59	192	150	75	365	270	635	525
8	89	303	315	210	705	535	1070	875
16	159	475	480	320	1080	795	1680	1360
30	271	770	770	535	1830	1360	3000	2415
45	331	1015	1080	795	2500	1840	4200	3405
60	441	1250	1370	1070	2950	2115	5200	4325
90	596	1640	1830	1425	3900	3125	6850	5680
120	781	2040	2240	1805	4600	3685	8500	7100
150	886	2390	2550	2105	5050	4165	9550	8010
180	1021	2820	2840	2375	5500	4630	10700	8970

[1]) H. 92, 249 (1914).

Digitized by Google

Reihe D. Wechselnde Dioxymaleinsäure-Konzentration.

Tabelle 25.

t (Min.)	D_1		D_2		D_3		D_4		D_5	
	a	b	a	b	a	b	a	b	a	b
4	920	255	1030	265	1040	330	1070	355	1265	600
8	1500	585	1860	660	2000	790	2180	905	2530	1240
16	2060	1010	2830	1230	3200	1500	3600	1630	4300	2180
30	2680	1600	4150	2110	4900	2620	5770	2830	7150	3800
45	2770	1675	4950	2790	6350	3610	8070	4130	10000	5150
60	2840	1720	5100	3000	7450	4430	10100	5400	12600	6500
75	—	—	—	—	8250	5060	11900	6550	15200	8000
90	2930	1930	5250	3250	8650	5390	12900	7200	16800	9000
120	2960	2015	5300	3470	9170	5930	14700	8550	19500	10700
150	3000	2135	5370	3665	9350	6130	15900	9300	21400	12000
180	3050	2260	5400	3780	9400	6350	16650	9900	22600	12850

Die Versuche von Tab. 26 gelten der Prüfung *verschiedener Eisenkonzentration* in ihrem Einfluß auf den Ablauf der Autoxydation bei gleicher Dioxymaleinsäure-Konzentration.

Die Übereinanderlagerung mehrerer Vorgänge erschwert die Übersicht über die Reaktion der Dioxymaleinsäure sehr. Völlig klar ist die katalytische Wirkung des Eisens auf die Selbstzersetzung der Säure, bei der CO_2 abgespalten wird (Vergleich zwischen A und B). Ein so ausgesprochener Einfluß des (wahrscheinlich komplex gebundenen) Eisens in Lösung ist bemerkenswert, namentlich deshalb, weil er von ganz anderer Art ist, als die hier und in der früheren Abhandlung studierten Aktivierungsvorgänge. Er erinnert an die durch Eisen beschleunigte Katalyse des H_2O_2-Zerfalls.

Die Reihe C_1, C_2, C_3 ist deshalb instruktiv, weil durch sie gezeigt wird, daß die eisenlose Autoxydation von Dioxymaleinsäure-Lösungen verschiedener Konzentration befriedigend proportional der Konzentration verläuft (Fig. 6 unten).

Ganz anders gestaltet sich nämlich die Reaktion bei Gegenwart von Eisen; die Versuche D_2, D_3, D_4 korrespon-

Digitized by Google

Reihe E. Jeweils 0,1 g Dioxymaleinsäure, im übrigen der vorangehende Ansatz. $p_H = 4{,}8$. $T = 9°$.

	I	II	III	IV	V	VI
$^m/_{10}$-$FeSO_4$-Lösung . .	—	0,01	0,05	0,1	0,5	1,0
Eisen in mg	—	0,056	0,28	0,56	2,8	5,6

Tabelle 26.

t (Min.)	I		II		III		VI		V		VI	
	a	b	a	b	a	b	a	b	a	b	a	b
5	133 (83)	124	235 (142)	150	555 (302)	275	1120 (498)	480	2140 (838)	270	3000 (1250)	200
10	232	204	485	315	1245	720	2160	1140	3270	690	4550	990
15	357 (224)	300	735 (395)	482	1825 (838)	1055	3200 (1220)	2880	4250 (1940)	1300	5700 (2820)	1700
30	650 (300)	593	1410 (635)	1005	3360 (1450)	2195	5900 (2100)	3980	6650 (3220)	3150	7600 (4440)	3450
45	855 (473)	789	1930 (925)	1375	4300 (2070)	2900	7150 (2830)	4950	7550 (4150)	4150	8200 (5500)	4150
60	1120	1044	2500	1825	5200	3600	7800	5480	7900	4640	8550	4600
90	1560	1513	3350	2550	6230	4550	8150	5950	8200	5190	8850	5000
120	2070	2042	4100	3210	6950	5320	8400	6420	8500	5740	9150	5500
150	2450	2469	4650	3730	7450	5910	8500	6830	8600	6200	9300	5860
180	2820	2858	5100	4210	7800	6390	8600	7090	8700	6500	9450	6090
210	3150	3226	5550	4680	8150	6830	8700	7280	8800	6760	9550	6230

Die eingeklammerten Werte gehören zu einer in Luft durchgeführten Versuchsreihe.

Digitized by Google

dieren mit C_1, C_2, C_3 und sind in Fig. 6 oben wiedergegeben. Man sieht, daß die Säure-Konzentration in den ersten Meßzeiten auf die Geschwindigkeit nicht von merklichem Einfluß ist; die gleiche Eisenmenge, offenbar in komplex gebundener Form, bestimmt im wesentlichen den Umsatz. Da die Autoxydation der Dioxymaleinsäure aus den mehr-

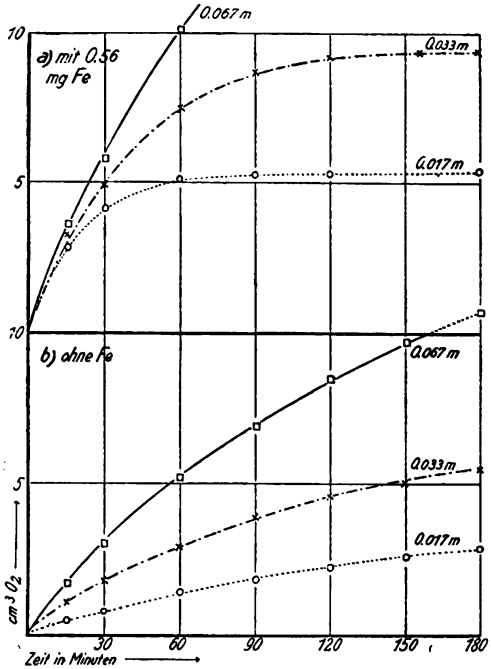


Fig. 6. Dioxymaleinsäure: Wechselnde Substrat-Konzentration.

fach geschilderten Gründen den Charakter einer Katalyse hat, verläuft sie späterhin naturgemäß proportional der Substrat-Konzentration. Man erkennt am Verlauf der Kurven auf Fig. 6 oben recht deutlich die Zeitpunkte, in denen der rasche Prozeß der Oxydation der Dioxymaleinsäure selbst zu Ende gegangen ist und die langsame Weiteroxydation den Verlauf beherrscht.

Weniger deutlich ausgeprägt ist die Abhängigkeit von der Eisenmenge bei wechselnden Fe^{II}-Konzentrationen, die

Digitized by Google

gemäß Tab. 26 und Fig. 7 von 0,056 mg ansteigend bis auf das 100fache erhöht sind. Der größere Eisengehalt der Lösungen bedingt zwar durchgehend gesteigerte Umsatzgeschwindigkeit, jedoch bei höheren Konzentrationen keineswegs proportional der Fe-Konzentration. Vielleicht reicht in den Fe-

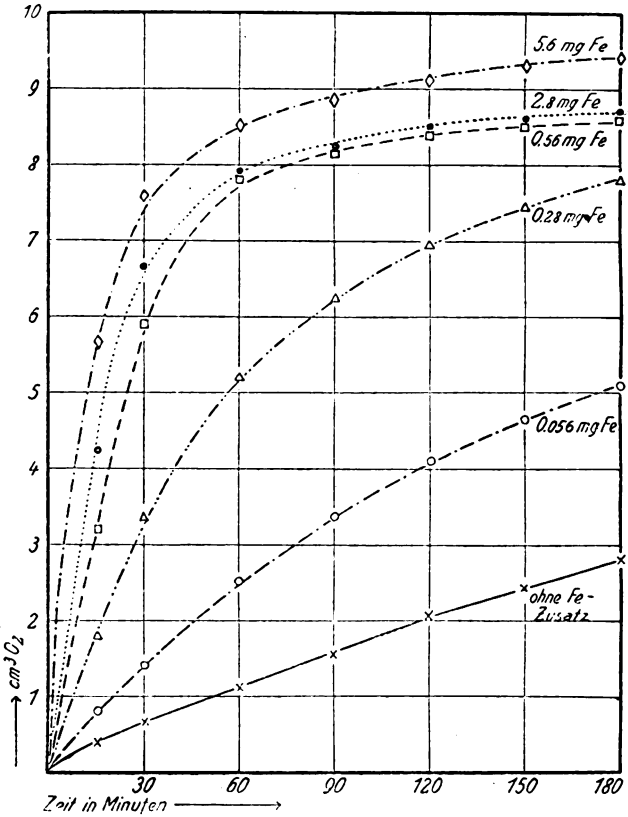


Fig. 7. Dioxymaleinsäure: Wechselnde Fe-Konzentration.

reicheren Versuchen die vorhandene Dioxymaleinsäure nicht aus, um alles Eisen in den wirksamen Komplex aufzunehmen.

Man könnte auch an eine Verarmung der Lösungen von höherem Fe-Gehalt an Sauerstoff denken. Dagegen sprechen die noch bedeutenden Umsatzwerte einer Versuchsreihe in Luft, die z. T. (in Klammern) in Tab. 26 auf-

Digitized by Google

genommen sind. Daß infolge unzureichender Schüttelgeschwindigkeit die Nachlieferung von Sauerstoff an die Lösungen beeinträchtigt werde, ist deshalb ausgeschlossen, weil besondere Versuche mit $1^1/_2$facher Schüttelgeschwindigkeit zu fast denselben Werten führten wie oben. Dagegen bedingt eine auf die Hälfte verlangsamte Bewegung der Gefäße eine sehr bedeutende Verminderung des Umsatzes.

Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der H·-Konzentration.

Spezifität der Puffersubstanz. Ehe die Abhängigkeit der Autoxydationsgeschwindigkeit der Dioxymaleinsäure von der H·-Konzentration der Lösung geprüft werden konnte, mußte festgestellt werden, ob die chemische Natur der Puffersubstanz keinen spezifischen Einfluß ausübt, ein Umstand, der, wie bereits hervorgehoben, bei allen in Puffergemischen studierten Reaktionen strenge Beachtung verlangt.

Es wurden Lösungen von jeweils 0,1 g Dioxymaleinsäure, die mit *Acetat* (a), *Phtalat* (b), *Phosphat* (c) auf $p_H = 5{,}5$ gepuffert waren, hinsichtlich der O_2-Aufnahme bei Gegenwart von 5,6 mg Eisen (Volumen der Lösung = 20 ccm) miteinander verglichen. Der Raumersparnis wegen wird nur ein Auszug aus der Beobachtungsreihe gegeben.

	Nach 30′		Nach 60′		Nach 2^h	
	O_2	CO_2	O_2	CO_2	O_2	CO_2
a	7,25	3,28	8,45	4,22	9,40	5,43
b	7,45	3,73	9,10	4,72	9,85	5,69
c	2,98	1,49	4,47	2,48	6,20	3,97

Zwischen Acetat und Phtalat besteht hier nur ein geringer Unterschied, der vielleicht innerhalb der Genauigkeitsgrenzen der Versuche liegt. Phosphat dagegen hemmt sehr stark. Zum Vergleich müssen auch hier vorwiegend die Anfangszeiten dienen, da bei der beschränkten Konzentration an Dioxymaleinsäure die Lösungen mit starkem Umsatz sehr bald an Substrat verarmen. (Die O_2-Kapazität der Lösungen beträgt für $^1/_2$ Mol O_2: 1 Mol Säure nur 7,5, für das Verhältnis 1:1 15 ccm.)

Digitized by Google

Im Einklang mit den Beobachtungen Warburgs an anderen Beispielen von Eisenkatalysen ging die Umsatzgeschwindigkeit von c durch Zugabe von 0,1 g *Natriumpyrophosphat* ($Na_4P_2O_7.10H_2O$) auf die Hälfte zurück. Auf Grund der am Phosphatpuffer gemachten Erfahrung wurden Phosphate nicht weiter benutzt. Für die Autoxydation der Fructose erwies sich zwar der Fe-Phosphatkomplex als besonders wirksam.[1])

Um die Verwendbarkeit von *Glykokoll* als Puffersubstanz kennen zu lernen, wurden Lösungen von $p_H = 3{,}5$ mit Acetat (d) und Glykokoll + HCl (e) in derselben Weise wie oben verglichen.

Tabelle 27.

	Nach 30′		Nach 60′		Nach 2h	
	O_2	CO_2	O_2	CO_2	O_2	CO_2
d	4,10	2,78	6,50	5,33	8,45	7,66
e	4,80	3,05	8,40	6,65	9,85	8,54

Glykokoll wirkt merkbar beschleunigend, während in anderen Fällen (S. 164) gerade der entgegengesetzte Einfluß festgestellt wurde. Indessen ist der Unterschied gegenüber Acetat hier nicht so bedeutend, um seine Anwendung bei den folgenden Versuchsreihen auszuschließen.

Abhängigkeit der Autoxydation von Dioxymaleinsäure vom p_H.

Jeweils 0,2 g Dioxymaleinsäure, 0,6 ccm 4n-LiOH und 1 ccm $^m/_{10}$-Eisen-NH_4-Alaunlösung. Dazu folgende Zusätze:

	I	II	III	IV	V	VI
ccm $^n/_{10}$-HCl . .	10	—	—	—	—	—
„ $^n/_{10}$-Glykokoll	2	—	—	—	10	11
„ 4n-H_2SO_4 . .	0,5	—	—	—	—	—
„ n-H_2SO_4 . . .	—	0,5	—	—	—	—
„ n-Essigsäure .	—	11,5	4	—	—	—
„ m-Li-Acetat .	—	0,5	8	12	—	—
„ n-NaOH . . .	—	—	0,5	0,3	0,2	0,1
p_H	1,4	3,5	5,0	6,5	9,0	13,0

Jede Lösung wurde mit Wasser auf 20 ccm gebracht. $T = 10°$. a = O_2, b = CO_2.

[1]) Bio. Z. **146**, 380 (1924); **150**, 1 (1924).

Digitized by Google

Tabelle 28.

t (Min.)	I		II		III		IV		V	VI
	a	b	a	b	a	b	a	b	a	a
5	0,12	0,07	0,61	0,48	2,98	1,48	1,20	0,81	1,98	1,93
10	0,60	0,27	1,69	1,43	4,70	1,97	2,40	1,35	3,98	3,14
15	1,20	0,65	3,62	2,93	6,20	2,48	3,86	2,27	5,45	3,62
30	3,12	1,37	7,00	4,75	12,1	6,65	7,73	5,09	8,95	4,35
45	4,55	2,14	9,90	6,99	14,9	8,45	12,30	8,07	10,90	4,83
60	6,25	2,75	12,08	9,17	16,1	9,4	13,50	8,75	12,15	5,07
90	8,40	5,12	—	—	17,1	10,4	15,41	10,66	12,68	5,20
120	10,20	7,46	14,56	11,92	17,6	11,1	15,94	11,44	12,90	5,30
180	11,30	8,89	15,20	12,96	18,0	11,8	16,40	12,44	13,15	5,50
240	12,00	9,82	15,90	13,92	18,0	12,2	16,75	13,31	13,40	5,75

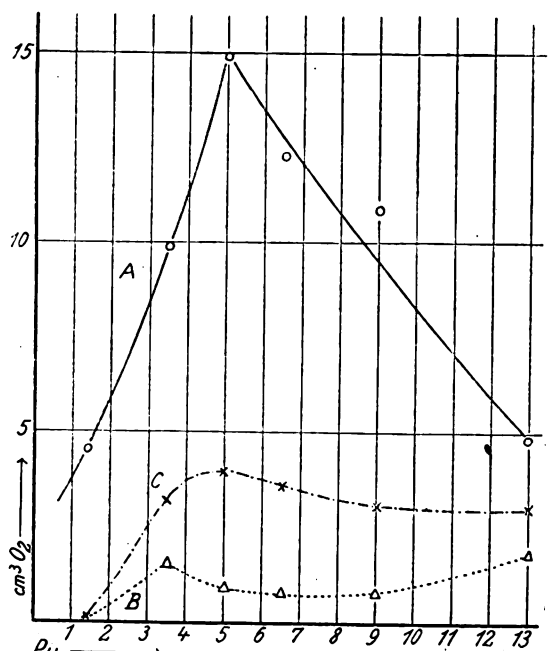


Fig. 8. Dioxymaleinsäure: p_H-Abhängigkeit mit (A) und ohne Fe. *A* u. *B* Vergleichswerte nach 45′, *C* nach 180′.

Digitized by Google

Im stark sauren (I, $p_H = 1{,}4$) und im alkalischen Gebiet (VI, $p_H = 13$) ist der Umsatz deutlich verzögert. In den Zwischenlagen ist der Unterschied nicht sehr erheblich, jedoch kennzeichnet sich die Acidität $p_H = 5$ deutlich als Optimum (Fig. 8). Dabei sind auf der Tab. 28 wieder aus den angeführten Gründen die Anfangszeiten (bis etwa 45′) zu vergleichen. Irgendwelche grundsätzlichen Unterschiede im Verhältnis des entbundenen CO_2 zum aufgenommenen O_2, die auf eine verschiedene Oxydationsweise schließen lassen würden, scheinen nicht zu bestehen.

Die *spontane Autoxydation* der Dioxymaleinsäure, wie sie ohne Eisenzugabe verläuft, ist von der $H^{\cdot}$-Konzentration der Lösung in anderem Sinne abhängig. Die Versuche geben genau dieselben Verhältnisse wieder wie zuvor; nur fehlt das Eisen. Vgl. dazu auch Fig. 8.

Tabelle 29.

t	I		II		III		IV		V	VI
(Min.)	a	b	a	b	a	b	a	b	a	a
15	—	0,05	0,48	0,61	0,12	0,12	—	—	0,50	1,08
30	—	0,11	0,85	1,11	0,48	0,48	0,37	0,25	0,62	1,56
45	—	0,33	1,57	1,97	0,84	0,84	0,74	0,62	0,74	1,80
60	—	0,44	1,93	2,46	1,32	1,32	1,17	0,92	1,24	1,92
90	0,06	0,94	2,42	3,22	2,04	2,04	1,73	1,36	1,86	2,40
120	0,12	1,11	2,68	3,61	2,64	2,75	2,10	1,60	2,11	2,64
180	0,18	1,49	3,14	4,46	3,96	4,18	3,60	2,86	3,10	3,12
240	0,24	2,97	4,35	6,73	5,30	5,63	5,70	4,71	4,10	3,50
300	0,36	3,86	5,08	8,78	6,24	7,34	7,20	5,96	4,47	3,96
360	1,08	4,58	5,32	9,55	6,95	8,27	7,70	6,34	5,45	3,96
420	2,16	6,12	5,80	10,80	7,93	9,47	7,90	6,54	6,45	4,08
480	2,40	6,70	6,05	11,85	8,90	10,66	8,67	7,18	7,20	4,20

Als auffallender Unterschied ist zu verzeichnen der gegenüber den Fe-Versuchen viel höhere Quotient CO_2/O_2; er rührt davon her, daß im Verhältnis zur (langsameren) O_2-Aufnahme die durch Decarboxylierung gebildete CO_2 relativ mehr ins Gewicht fällt als dort. Die starke Verzögerung in der sauren Lösung I ($p_H = 1{,}4$) und der verhältnismäßig rasche Umsatz bei hohem p_H machen es un-

Digitized by Google

wahrscheinlich, daß die spontane Autoxydation im wesentlichen auf Verunreinigung der Präparate durch Eisen (oder Kupfer) zurückzuführen ist, durch die andrerseits wohl das Auftreten des Optimums bedingt wird. Von dieser Frage wird in einem der folgenden Abschnitte die Rede sein.

Die Oxydationsprodukte der Dioxymaleinsäure.

Die Autoxydation der Dioxymaleinsäure verläuft nur in geringem Maß unter CO_2-Entbindung nach der Gleichung:

$$HO_2C\cdot C(OH):C(OH)\cdot CO_2H \xrightarrow{O_2} HO_2C\cdot CO\cdot CHO + CO_2 + H_2O \quad (1)$$

wie dies nach Fenton in saurer Lösung durch Salze des 3 wertigen Eisens der Fall sein soll.

Daneben findet in der Hauptsache Bildung von *Dioxyweinsäure* statt nach Gleichung (2):

$$HO_2C\cdot C(OH):C(OH)\cdot CO_2H \xrightarrow{O_2} HO_2C\cdot CO\cdot CO\cdot CO_2H \quad (2)$$

Aus dem Verhältnis CO_2/O_2 könnte man ohne weiteres schließen, wieviel nach (1) und nach (2) oxydiert worden ist, wenn die katalytische Wirkung des Eisens auf den spontanen Zerfall, von der schon die Rede war, berücksichtigt werden könnte. Es ist aber nicht erlaubt, diese Wirkung des Eisens, die unter Stickstoff gemessen wurde, in den Versuch unter Sauerstoff einzusetzen, da es unwahrscheinlich ist, daß das Eisen, das an der Autoxydation beteiligt ist, gleichzeitig und in gleichem Umfang wie ohne diese Funktion auch den decarboxylatischen Zerfall beschleunigt. Diese Frage wird noch näher zu untersuchen sein.

Gewiß aber wird man einen Maximalwert für das Ausmaß von (1) erhalten, wenn man das Verhältnis CO_2/O_2 auswertet. Die Größe dieses Quotienten wird in einem Versuche in dem Stadium der Autoxydation, in dem die eingesetzte Dioxymaleinsäure im wesentlichen verbraucht ist, zu 0,6—0,75 gefunden. Nach Gleichung (1) müßte er gleich 2 sein. Dieser Überblick weist schon darauf hin, daß die Reaktion (1) nur in kleinem Umfang, unter vorsichtiger Berücksichtigung der Decarboxylierungsreaktion zu rund 20 Proc., an der Autoxydation der Dioxymaleinsäure beteiligt sein kann.

Digitized by Google

Wir prüfen diese Frage durch einfache Versuche der Oxydation mit *Eisenchlorid.* Dabei sei betont, daß damit nicht gesagt sein soll, der Verlauf der Autoxydation der Dioxymaleinsäure sei dem der Oxydation mit $FeCl_3$ gleichzusetzen.

Je 0,1 g Dioxymaleinsäure wurde bei $p_H = 0{,}3$ (mit 10 ccm n-H_2SO_4) (A), $p_H = 2$ (B), $p_H = 5$ (Puffer Lithiumacetat) (C) im geschlossenen Apparat mit 2 ccm $^m/_2$-Eisen-ammonium-alaun in reinstem Stickstoff oxydiert, Volumen der 3 Lösungen 20 ccm. $T = 0°$.

Nach Zugabe des Eisens tritt die olivbraune Fe^{III}-Reaktion der Dioxymaleinsäure auf, die in der stark sauren Lösung A fast sofort, in B nach kurzer Zeit ebenfalls verschwindet, in C aber noch nach Stunden stehen bleibt.

Nach 1 stündigem Stehen wurde das gebildete CO_2 durch sorgfältig gereinigten Stickstoff in Barytwasser übergeführt und in der üblichen Weise bestimmt.

Gef. ccm $^n/_{10}$-CO_2 I 0,5 II 0,8 III 1,0.

Auf das angewandte Eisen, das im Verhältnis zur Dioxymaleinsäure weniger als 2 Oxydations-Äquivalente ausmacht, berechnen sich 10 ccm $^n/_{10}$-CO_2, wenn nach (1) die Aldehydsäure + CO_2 gebildet werden.

Daraus ergibt sich, daß als Oxydationsprodukt in der Hauptsache *Dioxyweinsäure* entsteht.

Dioxyweinsäure zerfällt gleich der Dioxymaleinsäure schon bei mittlerer Temperatur leicht unter CO_2-Entbindung. Ihre Oxydation durch Fe^{III} erfolgt langsamer und führt soweit wir bisher sehen, in der Hauptsache zu *Oxalsäure.*

Dioxyweinsäure und Oxalsäure bilden auch die Hauptprodukte der Autoxydation von Dioxymaleinsäure.

Zwei Ansätze, 0,1 g Dioxymaleinsäure mit 2,66 ccm $^m/_2$-Fe^{III} (D) und 0,15 g dioxyweinsaures Natrium (mit 1,33 ccm n-H_2SO_4 versetzt) mit 2,66 ccm $^m/_2$-Fe^{II} (E) verhielten sich genau gleich. Innerhalb 45 Min. bei 0° wurden in D 1,0, in E 0,9 ccm $^n/_{10}$-CO_2 entwickelt. Dann lieferten in $2^3/_4$ Stunden bei 40°, stets unter Stickstoff:

D 11,0, E 11,4 ccm $^n/_{10}$-CO_2, im ganzen also D 12,0, E 12,3,

während bei Abspaltung von 1 CO_2 13,3 ccm $^n/_{10}$-CO_2 zu erwarten waren. Läßt man aber Versuch E mit der gleichen Menge 3 wertigen Eisens (statt Fe^{II}) vor sich gehen, so werden bei 40° (Doppelversuch) nur 7,7 und 7,4 ccm $^n/_{10}$-CO_2 abgespalten, da ein Teil der Dioxyweinsäure zu Oxalsäure oxydiert wird.

Bei den Autoxydationsversuchen scheidet sich das erste Produkt z. T. während der Reaktion als schwer lösliches Li-Salz krystallinisch

Digitized by Google

aus. Es wurde bei den quantitativen Versuchen, die nachher angeführt werden, am Ende der Reaktion abgesaugt, mit kaltem Wasser gewaschen und dann mit H_2SO_4 abgeraucht.

Die Oxalsäure wurde nach Entfernung des dioxyweinsauren Lithiums mit $Ca^{\cdot\cdot}$ gefällt und mit Permanganat titrimetrisch bestimmt.

Die Versuche mit 0,2 und 0,3 g Dioxymaleinsäure bei $p_H = 4{,}8$ $T = 10°$ von S. 141 wurden — mit der 10fachen Fe-Menge — wiederholt (I und II), II zur Kontrolle der früheren Bestimmung des decarboxylatischen CO_2 unter Stickstoff (II').

Tabelle 30.

t (Min.)	O_2		CO_2		CO_2
	I	II	I	II	II'
5	2,98	3,14	1,48	1,29	0,66
10	4,70	5,05	1,97	1,88	0,88
15	6,20	8,20	2,48	3,98	1,10
30	12,1	14,7	6,65	8,63	1,75
45	14,9	19,8	8,45	11,87	2,40
60	16,1	21,2	9,4	12,75	2,96
90	17,1	24,2	10,4	15,2	4,18
120	17,6	24,9	10,9	15,9	4,84
180	18,0	25,6	11,3	16,6	7,81
240	18,0	26,4	11,3	17,4	9,36

Es wurden erhalten:

aus I 0,060 g Li_2SO_4 = 0,55 Mmol *Dioxyweinsäure*
aus II 0,0785 g „ = 0,72 „ „

Oxalsäure: aus I 7,5 ccm $^n/_{10}$- = 0,375 Mmol
aus II 11,0 ccm „ = 0,55 „

Die O_2-Aufnahme beträgt: in I 18,0 ccm = 0,805 Mmol
in II 26,4 ccm = 1,180 „ .

Es haben verbraucht:

in I die entstand. 0,55 Mmol Dioxyweinsäure 0,275 Mmol O_2
„ „ 0,375 „ Oxalsäure . . 0,375 „ „
0,650

in II 0,72 Mmol Dioxyweinsäure . . . . . 0,360 Mmol O_2
0,55 „ Oxalsäure . . . . . 0,550 „ „
0,910

Der Unterschied der für die Bildung der beiden Säuren nötigen O_2-Menge gegenüber dem Gesamtverbrauch an Sauerstoff beträgt für I 0,155, für II 0,270 Mmol. Dieser Rest muß für das oxydativ gebildete CO_2 verbraucht worden

Digitized by Google

sein. Nach Gleichung (1) würden in I 0,31, in II 0,54 Mmol CO_2 oxydativ entstanden sein. Das wären für I 6,95, für II 12,1 ccm. Die Werte fügen sich der Größenordnung nach recht gut in das Gesamtbild der Reaktion ein.

Dioxyweinsäure.

Als Autoxydationsprodukt der Dioxymaleinsäure und wegen ihrer katalytischen Wirkung, von der bei der Autoxydation der Weinsäure die Rede war, über die auch noch später (S. 191 ff.) zu berichten sein wird, hat diese Säure unser Interesse in Anspruch genommen.

Man hat zuerst geprüft, in welchem Maße die Decarboxylierung von Dioxyweinsäure durch kleine Eisenmengen (Fe^{II} und Fe^{III}) beschleunigt wird: Versuche A unter reinstem Stickstoff. Die Versuche B beschreiben die Autoxydation der Säure in Gegenwart der gleichen Menge Eisen. Da Dioxyweinsäure durch Fe^{III} direkt, wenn auch langsamer als Dioxymaleinsäure, oxydiert wird, wirken die beiden Eisenstufen im wesentlichen gleich.[1])

Jeweils 61,5 mg Dioxyweinsäure ($^1/_{3000}$ Mol) in 20 ccm Wasser, dazu 1 ccm $^m/_{100}$-Eisensalz ($FeSO_4$ bzw. Fe^{III}-NH_4-Alaun). $T = 20°$. a = O_2, b = CO_2.

Tabelle 31.

t (Min.)	A Fe^{II}	A Fe^{III}	B Fe^{II}		B Fe^{III}	
			a	b	a	b
5	28	49	75	167	77	144
10	76	91	160	293	184	360
15	141	131	280	554	305	575
30	271	257	590	1145	510	1063
45	388	380	835	1585	690	1420
60	540	520	975	1840	870	1830
90	785	755	1160	2240	1055	2175
120	995	955	1290	2580	1140	2580
150	—	—	1430	2880	1240	2870
180	—	—	1520	3170	1340	3130

[1]) Unter den Bedingungen, unter denen sich Dioxymaleinsäure mit Fe^{III} titrimetrisch bestimmen läßt, nämlich in schwefelsaurer Lösung (A. 457, 31), reagiert Dioxyweinsäure mit Fe^{III} sehr langsam.

Digitized by Google

Aus dem Verhältnis von entwickeltem CO_2 zu aufgenommenem O_2 läßt sich entnehmen, daß Dioxyweinsäure zu rund $^2/_3$ zu *Mesoxalsäure* + CO_2, zu $^1/_3$ zu *Oxalsäure* oxydiert wird. Dabei ist allerdings das in A entwickelte CO_2 in Abzug gebracht.

$$HO_2C\cdot CO\cdot CO\cdot CO_2H \xrightarrow{O_{1/2}} \begin{cases} HO_2C\cdot CO\cdot CO_2H + CO_2 \\ 2\,HO_2C\cdot CO_2H \end{cases}$$

Mesoxalsäure wird nur langsam zu Oxalsäure + CO_2 weiter oxydiert, wie besondere Versuche zeigten.

Bemerkenswert ist weiter, daß die Fe-Autoxydation der Dioxyweinsäure weit langsamer vor sich geht als die der Dioxymaleinsäure. Darum sind die vorliegenden Versuche bei 20° vorgenommen.

Glycerinsäure.

Die Autoxydation verläuft sehr ähnlich wie die der Weinsäure. Dies ist nach Fenton auch für die durch Fe^{II} katalysierte Oxydation der Glycerinsäure durch H_2O_2 der Fall. Salze des 3wertigen Eisens sind innerhalb der Versuchszeit nicht von merkbarer Wirkung. Die Versuche gingen bei 35°, unter $p_H = 5$ und mit Hg als Manometerflüssigkeit.

Ansätze. 5 ccm m-Glycerinsäure + 1 ccm 5 n-NaOH. Dazu als Puffer 3,2 ccm n-Essigsäure + 8,8 ccm m-Acetat. Gesamtvolumen mit H_2O 20 ccm. (O_2-Äquiv. = 2,8 ccm.) I u. II erhielten einen Zusatz von je 1 ccm $^m/_2$-$FeSO_4$, III u. IV außerdem noch je 1 ccm $^m/_2$-Fe-NH_4-Alaun I u. III gingen unter Sauerstoff, II u. IV unter Luft, V unter Luft mit 1 ccm $^m/_{10}$-$FeSO_4$. (O_2-Äquiv. = 0,56 ccm.) a = O_2, b = CO_2.

Tabelle 32.

t	I		II		III		IV		V	
	a	b	a	b	a	b	a	b	a	b
5′	1,90	—	0,48	—	1,70	—	0,30	—	0,11	—
10′	3,60	0,25	1,20	0,10	2,95	0,15	0,90	—	0,34	0,04
15′	4,50	0,30	1,65	0,20	4,10	0,15	1,22	0,07	0,57	0,06
30′	5,95	0,75	2,85	0,55	5,35	0,60	2,45	0,40	1,02	0,02
45′	6,45	1,15	4,05	0,70	6,25	0,70	3,45	0,50	—	—
60′	6,65	1,10	4,65	1,00	6,80	0,75	3,85	0,65	1,02	0,02
90′	7,15	1,25	5,50	1,30	7,70	1,15	4,70	0,95	—	—
2h	7,50	1,20	5,95	1,30	8,50	1,35	5,50	0,95	1,14	0,14
3h	8,35	1,45	7,15	1,50	10,20	1,80	7,00	1,30	1,25	0,25
17h	14,3	3,30	16,9	4,20	20,6	4,30	19,2	4,80	2,15	0,73

Digitized by Google

Das Fe^{II}-Äquivalent an Sauerstoff wird in den Versuchen I und III vor Ablauf von 10 Minuten aufgenommen. Die Versuche in Luft bleiben innerhalb der ersten 3 Stunden zurück hinter denen in Sauerstoff, zeigen aber nach der 3. Stunde einen größeren O_2-Verbrauch als diese.[1]) Der Zusatz von Fe^{III}-Salz in III und IV macht sich gegenüber I und II erst nach etwa 2 Stunden bemerkbar, offenbar dann, wenn sich durch Fe^{III} leicht oxydierbare Produkte gebildet haben. Die Erhöhung der Fe^{II}-Konzentration bedingt hier eine Steigerung der O_2-Aufnahme, die namentlich in den Endwerten zum Ausdruck kommt. Das Eisen wirkt, wie man aus dem Vergleich von II und V entnehmen kann, ungefähr proportional seiner Konzentration.

Thioglykolsäure, $CH_2(SH).COOH$.

Über die Autoxydation der Sulfhydrylverbindungen liegen mehrere Untersuchungen vor. Wir haben die Verhältnisse trotzdem systematisch geprüft, weil uns das Thiosystem in seiner Funktion bei der kombinierten Autoxydation (S. 191ff.) interessierte.

Hier geben wir zuerst den Reaktionsverlauf bei der Thioglykolsäure ohne Schwermetall-Zusatz, bei Gegenwart von *Eisen* sowie *Kupfer* in Abhängigkeit von der $H^{\cdot}$-Konzentration wieder.

Die Ansätze enthalten jedesmal 50 mg reiner, im Vakuum destillierter Thioglykolsäure, die kurz vor Beginn des Versuchs mit 5,4 ccm $^n/_{10}$-NaOH neutralisiert wurde. Gesamtvolumen 20 ccm. Die einzelnen Lösungen wurden durch die nachstehenden Zusätze auf die gewünschte Acidität gebracht.

	I	II	III	IV	V	VI	VII
$^n/_{10}$-Glykokoll . .	2	—	—	—	—	—	1
$^n/_{10}$-HCl	8	—	—	—	—	—	—
m-Essigsäure . .	—	9,5	8	3,5	1	—	—
m-Acetat	—	0,5	2	6,5	9	—	—
$^n/_{10}$-NaOH . . .	—	—	—	—	—	—	9
$^m/_{10}$-Borat (p_H 8) .	—	—	—	—	—	10	—
p_H	1,3	3,5	4,0	4,5	5,5	8,5	13,0

[1]) Vgl. dazu die Bemerkung auf S. 138 oben.

Digitized by Google

Die mit Fe gekennzeichneten Ansätze enthalten je 1 ccm $^m/_{50}$-$FeSO_4$ (1,16 mg Fe); die mit Cu die gleiche Menge $^m/_{50}$-$CuSO_4$-Lösung (1,26 mg Cu). O_2-Aufnahmen.

Tabelle 33.

t (Min.)	I	I_{Fe}	I_{Cu}	II	II_{Fe}	II_{Cu}	III	III_{Fe}	III_{Cu}	IV	IV_{Fe}	IV_{Cu}	V	V_{Fe}	V_{Cu}	VI	VI_{Fe}	VI_{Cu}	VII	VII_{Fe}	VII_{Cu}
2	0	0	9	0	2	17	0	3	76	9	27	176	19	650	193	42	685	895	38	206	1580
4	0	2	19	0	3	25	0	6	170	19	47	367	28	1155	403	50	1030	2120	54	280	2860
8	0	3	19	0	4	33	0	11	300	28	78	620	38	1700	730	59	1540	2440	84	310	3700
16	—	3	19	8	5	50	8	18	480	28	130	1055	57	2130	1365	67	2600	2500	168	365	4150
30	—	3	28	8	7	83	16	31	850	38	195	1850	85	2480	2360	84	2700	2510	320	525	4850
45	—	3	28	8	10	133	25	43	1250	47	216	2460	122	2600	2540	118	2700	2580	480	705	5500
60	—	4	38	8	13	166	33	51	1660	66	244	2580	150	2680	2580	134	—	2540	635	870	6050
90	—	4	38	17	14	232	42	—	2330	103	274	2620	226	2700	2590	160	—	—	880	1120	6900
120	—	4	47	17	17	307	50	—	2500	113	285	2660	290	—	2600	210	—	—	1100	1370	7600
150	—	5	57	25	19	406	58	—	2560	151	—	2670	375	—	2610	260	—	—	1400	1690	8150
180	—	5	66	25	20	480	67	123	2600	190	—	2690	425	—	2620	325	—	—	1650	1800	8550
240	—	5	85	33	—	690	83	—	2610	208	340	2710	620	—	2620	395	—	—	1910	—	9350
300	—	6	113	42	34	—	92	—	—	227	—	—	735	—	—	460	—	—	2140	2440	10000

Digitized by Google

Die Stärke der Kupferwirkung tritt in der ganzen Reihe hervor. Die des Eisens ist gegenüber dem p_H der Lösung viel selektiver, sie übertrifft die katalytische Kraft des Kupfers in der Nähe des Neutralpunktes (V und VI).

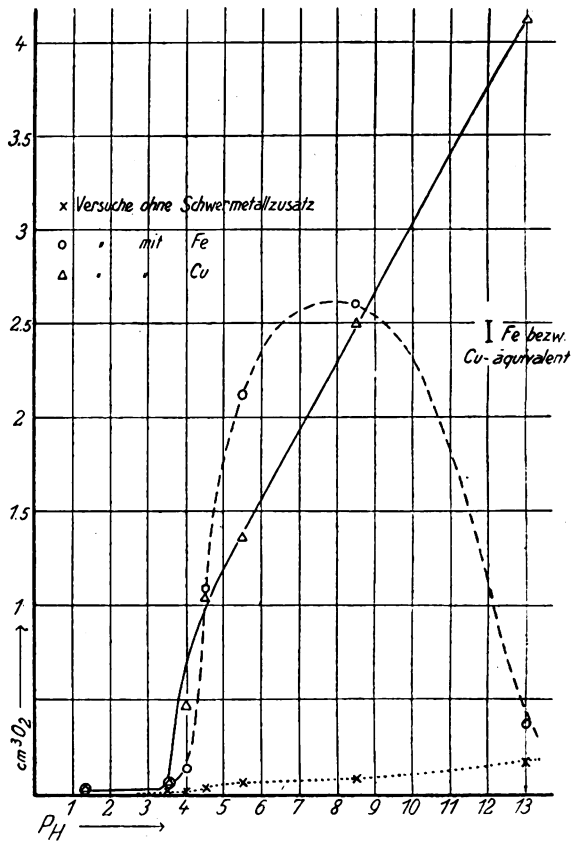


Fig. 9. Thioglykolsäure: p_H-Abhängigkeit der Autoxydation. Umsatzwerte nach 16 Min.

Siehe dazu Fig. 9. Bemerkenswert ist die Nachhaltigkeit, mit der Kupfer in alkalischer Lösung (VII) Sauerstoff auf die bereits dehydrierte Thiosäure überträgt. Für den Übergang in Dithioglykolsäure sind 3050 ccm O_2 nötig; wir finden 2700. Die Differenz erklärt sich aus einer geringen

Digitized by Google

O_2-Aufnahme, die schon vor Beginn der Versuche erfolgt ist. VII_{Cu} hat am Ende der Beobachtungszeit schon mehr als das 3fache dieser Menge aufgenommen; in der Lösung läßt sich viel *Schwefelsäure* nachweisen.

Blausäure-Hemmung der Autoxydation von Thioglykolsäure.

Auch große Blausäuredosen (10 Mol HCN auf 1 Cu) hemmen die Autoxydation bei $p_H = 8{,}5$ (Reihe VI der vorhergehenden Tab. 33) nicht. Erst in der alkalischen Lösung wird die Autoxydation sehr stark, aber nicht vollständig gehemmt, bei $p_H = 13{,}3$ bis auf 3 Proc. Dagegen erfahren die zusatzfreien Lösungen schon bei $p_H = 5{,}5$ eine bedeutende, bei $p_H = 8{,}5$ eine starke Hemmung. Dies führt zu der Folgerung, daß die zusatzfreien Lösungen mit nicht besonders gereinigten Bestandteilen ihre O_2-Aufnahme zum größten Teil geringen Mengen Kupfer, nicht Eisen verdanken, daß aber vielleicht doch ein kleiner Rest metallloser Autoxydation übrig bleibt, wie sie für Thiosysteme von Harrison[1]) wahrscheinlich gemacht worden ist.

Ansätze VI_{Cu} ($p_H = 8{,}5$) und VII_{Cu} ($p_H = 13{,}0$) ohne (a) und mit 2 ccm $^m/_{10}$-KCN-Lösung (b); außerdem ein dritter Ansatz $VIII_{Cu}$ vom $p_H = 13{,}3$, gemischt aus 50 mg Thioglykolat + 2 ccm n-NaOH, wie oben a und b. Volumen überall 20 ccm.

Ferner sind in die Tab. 34 zu Anfang eingefügt die beiden zusatzfreien Ansätze V und VI und zwar a ohne Cyanid, b mit 1 ccm $^n/_{10}$-HCN. $T = 9°$.

Tabelle 34.

t (Min.)	V		VI		VI_{Cu}		VII_{Cu}		$VIII_{Cu}$	
	a	b	a	b	a	b	a	b	a	b
2	8	9	23	0	665	246	1530	175	1690	83
4	16	19	38	17	1435	570	2370	185	2780	100
8	16	19	54	25	2400	1850	3520	210	3850	108
16	24	28	69	25	2500	2620	4100	250	4350	125
30	75	38	84	25	2530	2640	4800	295	5100	158
60	157	76	145	42	2530	2640	6000	380	6650	190
150	445	104	320	59	—	—	—	—	—	—

[1]) Biochem. J. 18, 1009 (1924).

Digitized by Google

Hydrochinon.

Hydrochinon und ebenso Brenzcatechin und die höherwertigen Phenole werden von Fe^{III} dehydriert. Dadurch wird Fe^{II} zurückgebildet und infolgedessen gewinnt die Autoxydation dieser Phenole bei Gegenwart von Eisen den Charakter einer katalytischen Reaktion im gleichen Sinne wie die der Dioxymaleinsäure. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist hier sehr ausgesprochen von der $H^{\cdot}$-Konzentration der Lösung abhängig. Diese Abhängigkeit läßt sich von einer Seite aus chemisch übersehen, denn sie steht in deutlichem Zusammenhang mit dem auch vom p_H abhängigen Eisen–Chinon-Gleichgewicht. Es ist bekannt, daß Hydrochinon in saurer Lösung von Eisen-(3)-salz zu Chinon dehydriert wird. Dagegen haben wir keine Angabe darüber gefunden, daß mit steigendem p_H der Lösung, von etwa $p_H = 4$ an, die Oxydationswirkung von Fe^{III} nachläßt und daß in der Nähe des Neutralpunktes die entgegengesetzte Reaktion, Hydrierung des Chinons durch Fe^{II}, dominiert. Wir haben daher das Gleichgewicht

$$C_6H_4(OH)_2 + 2\,Fe^{\cdots} \rightleftarrows C_6H_4(O)_2 + 2\,Fe^{\cdot\cdot} + 2\,H^{\cdot}$$

als Grundlage unserer Autoxydationsreaktion näher zu betrachten. Eine scharfe analytische Festlegung dieses Gleichgewichts bei wechselndem p_H ist nicht geglückt; dem stehen die großen Reaktionsgeschwindigkeiten entgegen, die das Gleichgewicht während der Operation verschieben. Immerhin haben wir durch Ausäthern der Lösungen und durch Titration des herausgenommenen Chinons nach der von Willstätter[1]) modifizierten Valeurschen Methode angenäherte und für unseren Zweck brauchbare Werte erhalten.

Zuvor war festgestellt worden, daß das Verteilungsverhältnis von Chinon und Hydrochinon zwischen Äther und Wasser sich nicht allzusehr unterscheidet.

Verteilungsquotient für Chinon zwischen Äther und Wasser in gepufferter Lösung bei p_H 4,6. Diese Verhältnisse wurden gewählt mit Rücksicht auf die Bedingungen der Autoxydationsversuche. $T = 20°$.

[1]) B. 43, 1171 (1910).

Digitized by Google

Stammlösung 50 ccm etwa $^n/_{10}$-Chinonlösung, 30 ccm H_2O, 40 ccm n-Essigsäure + 80 ccm m-Na-Acetat. 40 ccm 5 mal nacheinander mit je 40 ccm über Natrium destilliertem Äther ausgeschüttelt, gaben die 9,61 ccm $^n/_{10}$ entsprechende Menge Chinon an diesen ab. Dann wurden je 40 ccm derselben Lösung mit 40 (I), 80 (II), 120 (III) ccm Äther je 1 Minute lang durchgeschüttelt und die Auszüge auf Chinon titriert.

	I	II	III		I	II	III
$^n/_{10}$-$Na_2S_2O_3$	7,4	8,33	8,71	Verteilgsquot.	3,35	3,25	3,22.

Nach III werden $100 \cdot \frac{8,71}{9,61} = 90,7$ Proc. des gelösten Chinons in den Äther gebracht.

Verteilungsquotient für Hydrochinon. Die Bestimmung erfolgte ganz analog, das Hydrochinon wurde nach Casolari[1]) bestimmt. Ausgangsmenge jeweilig 10 ccm $^n/_5$ + 24 ccm Puffer + 6 ccm H_2O. $p_H = 4,6$.

		I	II	III		I	II	III
ccm $^n/_{10}$-Jod	im Wasser	6,4	3,7	2,6	Quotient	2,15	2,24	2,26
	im Äther	13,8	16,6	17,7				

Durch die 3fache Menge Äther (III) werden demnach 89 Proc. Hydrochinon dem Wasser entzogen.

Versuche zur Bestimmung des Gleichgewichts.

Demgemäß wurde in den Versuchen zur Bestimmung des Gleichgewichts verfahren und gerechnet. Unbedachterweise ergab sich ein kleiner Temperaturunterschied, da hier bei 35° gearbeitet werden mußte.

Ansätze: Je 1,1 g Hydrochinon, 10 ccm $^m/_{10}$-Eisen-NH_4-Alaunlösung, 6 ccm Wasser, außerdem:

	I	II	III	IV		V[2])	VI
n-Essigsäure	2,2	6,4	18,3	22,2	$^n/_{10}$-Glykokoll	22,5	19,2
m-Na-Acetat	21,8	17,6	5,7	1,8	$^n/_{10}$-HCl	3,0	4,8
p_H	6	5	4	3,5		3,5	3,0

Die Ansätze wurden 15 Minuten bei 35° im Thermostaten gehalten, dann genau wie in den beschriebenen Verteilungsversuchen, mit 120 ccm absoluten Äthers bei gedämpftem Licht ausgeschüttelt, die wäßrige Schicht ließ man zu 10 ccm $^n/_{10}$-$TiCl_3$, die unter Stickstoff standen, fließen.

[1]) G. 39, 590 (1909); vgl. auch B. 43, 715 (1910).

[2]) Da hier die Pufferung nicht ausreichte, wurde nach Zusammengeben der Lösungen 0,9 ccm n-NaOH zugefügt.

Digitized by Google

Der Überschuß an $TiCl_3$ wurde mit $Fe^{\cdots}$ und Rhodanid zurücktitriert. Dies geschah zur Kontrolle.

Tabelle 35.

	I	II	III	IV	V	VI
Chinon (90 Proc.) . . .	0,7	1,3	3,65	8,5	8,65	9,0
Dazu 10 Proc. aus Wasser	0,8	1,45	4,0	9,45	9,6	10,0
$Fe^{\cdots}$ im Wasser[1]) . . .	9,2	8,6	5,9	0,55	0,4	0,2

In III, IV, V, VI krystallisiert Chinhydron aus, das mit in Äther aufgenommen wurde. Parallelversuche, in denen vor der Abscheidung des Chinhydrons mit Äther ausgeschüttelt wurde, gaben dieselben Werte. Man sieht deutlich, daß in der Nähe des Neutralpunktes (I, $p_H = 6$) nur ein geringer Anteil Chinon und damit Fe^{II} in der Lösung enthalten ist, daß mit zunehmender Acidität die Konzentration von Chinon + Fe^{II} zunimmt, ferner, daß bei gleichem p_H die Wahl der Puffersubstanz (ob Acetat[IV] oder Glykokoll[V]) hier keinen grundsätzlichen Einfluß ausübt.

Ein gleichartiger Ansatz von der Gegenseite, in dem die 10 ccm $^m/_{10}$-Fe^{III}-Salz durch die gleiche Menge $^m/_{10}$-$FeSO_4$-Lösung, die 6 ccm H_2O durch 6 ccm 0,167 n-Chinonlösung (entspr. 10 ccm $^n/_{10}$-) ersetzt waren, führte zu einem analogen Ergebnis.

Tabelle 36.

	I′	II′	III′	IV′	V′	VI′
Chinon (gesamt)	1,15	1,60	4,05	9,2	9,7	10,1
$Fe^{\cdots}$[1])	8,8	8,3	6,0	0,95	0,5	0,1

Die Abhängigkeit der Autoxydation von Hydrochinon vom p_H der Lösung.

Es werden die Ansätze mit Fe^{II} und Fe^{III} nebeneinander laufend ausgeführt und wiedergegeben. Da der Überschuß des eingesetzten Hydrochinons gegenüber dem Eisen

[1]) Nach Abzug der 10 Proc. Chinon.

Digitized by Google

sehr bedeutend ist (20:1), war zu erwarten, daß im sauren Gebiet, wo Fe^{III} alsbald dem Gleichgewicht entsprechend fast vollständig zu Fe^{II} reduziert wird, beide Versuche im wesentlichen gleich verlaufen würden. Dies ist aber nicht der Fall. Wir werden uns weiter unten mit dieser Frage beschäftigen.

Zuerst geben wir die Grundversuche der Autoxydation zwischen $p_H = 3$ und 6. $T = 35^0$. Das Fe-Äquivalent an $O_2 = 2{,}8$ ccm.

Je 0,55 g Hydrochinon, 1 ccm $^m/_2$-$FeSO_4$ (α) oder $^m/_2$-Eisenalaun (β), dazu:

	I	II	III	IV	V
$^m/_{10}$-Glykokoll	12	—	—	—	—
$^n/_{10}$-HCl	3	1,6	—	—	—
H_2O	4	7,4	6,25	5,5	4
n-Essigsäure .	—	11,5	9,6	4	—
m-Na-Acetat .	—	—	2,4	8	12
n-NaOH . . .	—	—	0,75	1,5	—
p_H	3	3,5	4	5	6

Tabelle 37.

t	I		II		III		IV		V	
(Min.)	α	β	α	β	α	β	α	β	α	β
10	0,24	—	0,24	—	0,71	0,10	2,70	0,34	2,53	0,11
15	0,36	0,11	0,48	0,10	1,45	0,20	3,50	0,46	2,93	0,23
30	0,48	0,22	1,07	0,20	2,85	0,30	4,65	1,14	3,95	0,57
45	0,60	0,33	1,80	—	4,30	0,41	5,65	1,70	4,35	1,03
60	0,72	0,55	2,60	0,30	5,60	0,71	6,55	2,60	4,65	1,25
90	0,84	0,67	4,30	1,22	7,15	1,55	7,25	3,30	—	—
120	1,19	1,10	5,70	1,85	8,35	2,45	8,00	4,20	5,95	2,40
180	2,15	1,90	8,30	3,25	11,20	5,00	9,70	5,45	7,35	3,40
240	2,85	—	10,30	4,45	13,90	7,20	11,00	6,80	8,50	4,20
300	3,60	—	12,10	5,60	16,70	9,65	—	—	—	—

Nach 6, 7, 9, 12, 21 Stunden sind von Iα 4,30, 5,00, 6,20, 8,20 und 12,90 ccm O_2 aufgenommen.

Alle Versuche sind gleichzeitig auch mit CO_2-Absorption ausgeführt. Es wird bei der Reaktion Kohlensäure entwickelt, ebenso wie bei der katalytischen Oxydation von Hydrochinon mit Hydroperoxyd. Ihre Menge erreichte im Maximum 0,6—0,8 ccm; die Zahlen sind, um Platz zu sparen, weggelassen worden.

Aus dieser Tabelle läßt sich mancherlei entnehmen. Da, wo im Gleichgewicht Fe^{II} weitaus vorherrscht, bei

Digitized by Google

$p_H = 3$, wird der Sauerstoff am langsamsten aufgenommen, und zwar ziemlich genau proportional der Zeit, pro Stunde etwa 0,7 ccm. Dies entspricht der allgemeinen Beobachtung, daß im deutlich sauren Medium die Autoxydationsgeschwindigkeit des Eisens stark herabsinkt, während sie im alkalischen Gebiet zu großen Werten anwächst. Dieser Umstand kommt hier den Versuchen bei höherem p_H zugute. Obwohl das Eisen–Chinon-Gleichgewicht gemäß den Messungen auf S. 160—161 sich dabei stark zuungunsten von Fe^{II} verschiebt, gleicht seine viel stärkere Wirksamkeit diese Einbuße an Konzentration bei weitem aus. Bei $p_H = 4$ (Reihe III) liegen die optimalen Verhältnisse. Den starken Unterschied zwischen Fe^{II} und Fe^{III} führen wir auf einen spezifischen hemmenden Einfluß von Chinon im Fe^{III}-Versuch zurück. Davon wird nachher noch ausführlicher die Rede sein. In IV und V hat sich der Übergang von Fe^{II} zu Fe^{III} im Lauf der ersten Stunde vollzogen, dann schreitet die Oxydation mit gleicher Geschwindigkeit weiter. Die Hydrochinonmenge entspricht 56 ccm O_2, so daß die Substrat-Abnahme innerhalb der Versuchszeit praktisch kaum eine Rolle spielt.

In IV und V bedarf die Einstellung des Fe-Hydrochinon-Gleichgewichts, das sich stark gegen die Fe^{III}-Seite verschiebt, größerer O_2-Mengen als bei kleinerem p_H. Die Anfangsaufnahme verläuft unter diesen viel günstiger gewordenen Bedingungen zunehmend rascher, wir finden für IV die gegen III größere O_2-Menge, von der ein größerer Anteil für die Eisenoxydation in Anspruch genommen wird, vor Ablauf der ersten Stunde aufgenommen, für V ist dies bereits kurz nach der ersten halben Stunde geschehen. Nach Einstellung des Eisen-Gleichgewichts drückt sich die Stundengeschwindigkeit der 4 Reihen mit guter Annäherung an das Mittel durch folgende O_2-Aufnahmen aus.

I	II	III	IV	V
0,7	1,0	2,8	1,5	1,3

Dies ist das Aktivierungsverhältnis, das sich klar aus unseren Versuchen ergibt. Dabei muß man sich dessen bewußt sein, daß die Fe^{II}-Konzentration von I nach V ab-

Digitized by Google

nimmt. Bezogen auf sie wäre V der optimale Ansatz. Das tatsächliche Optimum der Bedingungen unter III ($p_H = 4$) stellt in dem bereits angedeuteten Sinn eine Art von Kompromiß dar.

Die spezifische Wirkung der Puffersubstanz.

Die Acidität der Lösung bedingt durch Verschiebung des Fe-Gleichgewichts eine Änderung der Reaktionsgeschwindigkeit, außerdem wird die Komplexfestigkeit davon berührt. Aber auch die Natur der zur Festhaltung einer bestimmten $H^{\cdot}$-Konzentration benutzten Puffersubstanz ist hier von ausschlaggebender Wichtigkeit, ein neuer Hinweis darauf, wie sehr die Autoxydationsfähigkeit einer Fe^{II}-Salzlösung von dem Auftreten labiler Komplexe abhängig ist.

Beim Hydrochinon ist die mit Acetat gepufferte Lösung besonders wirksam. Sie übertrifft bei gleichem p_H die mit Phtalat gepufferte in der Geschwindigkeit der O_2-Aufnahme um das Mehrfache; Glykokoll steht zwischen beiden.

Vergleichende Versuche jeweils mit Fe^{II} und Fe^{III} bei p_H 3,5. $T = 35°$. Je 0,55 g Hydrochinon, 1 ccm $^m/_2$-$FeSO_4$ bzw. Fe^{III}-Lösung. Gesamtvolumen 20 ccm. Dazu:

A	B	C
11 ccm n-Essigsäure	16 ccm $^n/_{10}$-Glykokoll	10 ccm $^m/_{10}$-Phtalat
0,5 ccm m-Acetat	2 ccm $^n/_{10}$-HCl	
0,3 ccm 5 n-NaOH		

Tabelle 38.

t (Min.)	A		B		C	
	Fe^{II}	Fe^{III}	Fe^{II}	Fe^{III}[1])	Fe^{II}	Fe^{III}
10	0,24	—	0,3	—	0,36	0,10
30	1,07	0,2	1,03	0,30	0,84	0,40
60	2,60	0,3	1,60	0,92	1,45	—
90	4,30	1,22	2,25	1,43	—	0,80
120	5,70	1,85	3,20	1,83	2,40	2,35
240	10,3	4,45	6,00	2,75	4,30	—
360	14,3	7,10	8,30	—	—	—

[1]) Da der Glykokollpuffer dem Übergang $Fe^{\cdot\cdot\cdot} \rightarrow Fe^{\cdot\cdot}$ nicht standhält, fügte man hier der Lösung zu Beginn 0,5 ccm n-NaOH zu.

Digitized by Google

Ungepufferte Versuche.

Hier liegen die Verhältnisse anders als bei den gepufferten. Der Unterschied zwischen Fe^{II} und Fe^{III} hebt sich auf. Wir zeigen gleichzeitig, daß auch keine beachtenswerte Änderung eintritt, wenn wir den Fe^{II}-Versuchen zu Anfang die Menge Chinon zufügen, die in den Fe^{III}-Ansätzen infolge der Oxydationswirkung des Fe^{III} sich bildet. Da aber in den gepufferten Lösungen Fe^{III} überall dem Fe^{II} unterlegen ist, so ergibt sich, daß das zu Anfang erzeugte Chinon irgendwie in den Puffer–Eisenkomplex eingreift. Die Versuche im nächsten Abschnitt tun dar, daß in den gepufferten Lösungen ein Zusatz von Chinon zum Fe^{II}-Ansatz ihn auf die Stufe des Fe^{III}-Versuchs bringt.

Zwei Reihen mit Hydrochinon in einfacher und doppelter Konzentration, die gleichzeitig die Proportionalität zur O_2-Aufnahme zeigen.

I. 0,55 g Hydrochinon. II. 1,10 g Hydrochinon. Gesamtvolumen 20 ccm, überall 1 ccm $^m/_2$-Eisensalz-Lösung. Die Fe^{III}-Versuche sind zu Anfang mit 5 ccm $^n/_{10}$-KOH neutralisiert, um eine Änderung der Acidität zu vermeiden. I_{Ch} entspricht $I_{Fe^{II}}$, enthält aber noch einen Zusatz von 0,027 g = 1 ccm $^m/_2$-Lösung Chinon, II_{Ch} ist gleich $II_{Fe^{II}}$ mit derselben, dem Fe äquivalenten Menge von 0,027 g Chinon. $T = 35°$. p_H nach Zugabe des Eisens 3,6—3,8.

Tabelle 39.

t	I			II		
	Fe^{II}	Fe^{III}	Ch	Fe^{II}	Fe^{III}	Ch
30′	0,36	0,30	0,23	0,60	0,41	0,45
60	0,84	0,61	0,57	1,20	1,01	0,91
90	1,55	1,52	1,14	1,80	1,52	1,48
6h	4,30	4,05	3,40	5,95	5,40	4,80
8	—	—	—	7,15	6,50	5,90
15	8,80	8,75	7,25	—	—	14,2
27	—	—	—	16,0	15,0	—

Ein Ausschnitt aus den hier besprochenen Verhältnissen ist in Fig. 10 wiedergegeben.

Digitized by Google

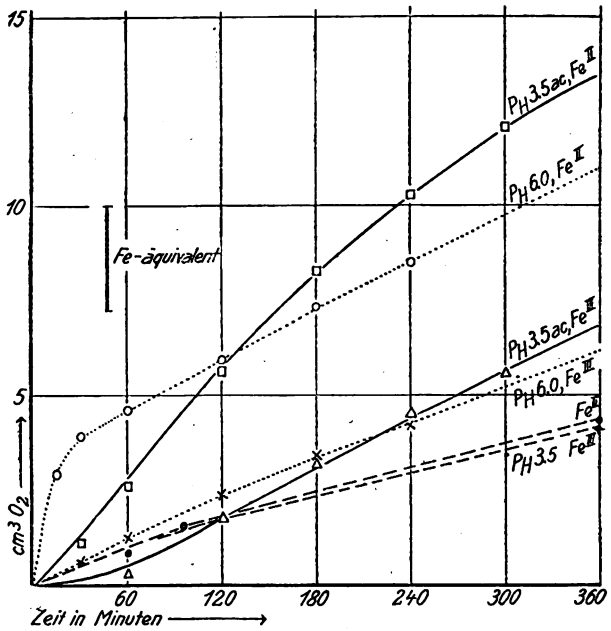


Fig. 10. Hydrochinon: Versuche bei p_H 6,0, 3,5 (acetat-gepuff.) und 3,5 (ungepuff.).

Einfluß der Eisenmenge. Hemmende Wirkung von Chinon.

Vergleichende Versuche mit Fe^{II} und Fe^{III} in der gepufferten Lösung. $p_H = 3,5$.

Ansatz: 0,275 g Hydrochinon, 5,55 ccm n-Essigsäure, 0,45 ccm m-Acetat, mit Wasser auf 10 ccm. $T = 35°$. In Sauerstoff.

	I	II	III	IV
$^m/_{10}$-Eisen:	0,05	0,25	0,5	1,25
mg	0,28	1,4	2,8	7,0

In den Versuchen I_{Ch}, II_{Ch}, III_{Ch} ist eine dem Eisen äquivalente Menge Chinon — die gleiche Anzahl ccm $^n/_{10}$-Lösung — den Fe^{II}-Versuchen vor Beginn des Schüttelns hinzugefügt.

Die katalytische Wirkung des Eisens hat ihr Optimum innerhalb eines ziemlich engen Konzentrationsgebiets. In den Versuchen I (Tab. 40) kommt sie wegen der geringen Eisenmenge nicht zum Ausdruck; die Geschwindigkeit ist gegenüber

Digitized by Google

Tabelle 40.

t (Min.)	I			II			III			IV		
	Fe^{II}	Fe^{III}	Ch	Fe^{II}	Fe^{III}	Ch	Fe^{II}	Fe^{III}	Ch	Fe^{II}	Fe^{III}	Ch
15	—	—	—	110	58	58	303	93	73	305	113	104
30	32	29	26	232	119	116	592	174	174	595	219	222
45	—	—	—	360	177	174	945	261	270	957	340	340
60	61	55	55	540	289	314	1241	435	406	1265	476	465
90	84	87	81	1020	520	545	1795	725	720	1850	740	740
120	116	116	110	1460	745	835	2320	1018	1075	2380	1040	1030
150	160	142	165	—	—	—	—	—	—	—	—	—
180	202	194	197	—	—	—	—	—	—	—	—	—
210	248	246	244	—	—	—	—	—	—	—	—	—

einer eisenfreien Lösung kaum erhöht. In II und III führen die Fe^{II}-Versuche zu einem der Fe^{II}-Konzentration ungefähr proportionalen Umsatz, während eine weitere Steigerung der Eisenmenge um das $2^1/_2$fache gegenüber III für IV keine größere Geschwindigkeit herbeiführt. Ein hier nicht wiedergegebener Versuch mit der gegenüber IV verdoppelten Eisenmenge führte zu fast genau gleichen Umsatzwerten wie bei IV.

Wir führen diese Erscheinung darauf zurück, daß sich bei höherer Eisenkonzentration schon zu Anfang eine relativ so große Chinonmenge bildet, daß die hemmende Wirkung dieser Substanz zur Geltung kommt. Die Versuche mit Chinon-Zusatz zu den Fe^{II}-haltigen Lösungen entsprechen den Fe^{III}-Versuchen, wie dies zu erwarten ist, wenn der Unterschied zwischen Fe^{II}- und Fe^{III}-Wirkung darin gesehen wird, daß das zu Anfang aus der Reaktion von Fe^{III} mit Hydrochinon erzeugte Chinon den Prozeß hemmt.

Um der *hemmenden Wirkung des Chinons* sicher zu sein, haben wir die Versuche auf die Prüfung dieses Einflusses bei Gegenwart wechselnder Chinon- und größerer Eisen-Mengen ausgedehnt. Dabei ergaben sich im wesentlichen die gleichen Verhältnisse wie im normalen Fe^{III}-Versuch, wo eben das Chinon zu Anfang in der Lösung gebildet wird.

Ansätze mit jeweils 0,55 g Hydrochinon in acetat-gepufferter Lö-

Digitized by Google

sung von $p_H = 5$. $T = 35°$. Eisenmenge: 1 ccm $^m/_2$-$FeSO_4$-Lösung. Volumen 20 ccm.

	I	II	III
Chinon in g	0,108	0,054	0,027
In der Lösung	$^m/_{20}$	$^m/_{40}$	$^m/_{80}$

t (Min.)	I	II	III
15	—	0,22	0,68
30	—	0,55	1,25
60	0,48	1,22	2,15
120	1,90	3,45	4,20
180	2,60	4,45	5,00
240	3,80	6,00	7,05

In allen Lösungen ist zu Anfang Chinhydron als Bodenkörper ausgeschieden. Trotzdem ist der Chinongehalt nicht überall der gleiche, da durch die Chinhydronbildung die Hydrochinon-Konzentration in verschiedenem Grad geändert ist. Dieser Umstand wirkt zurück auf das Dissoziationsgleichgewicht des Chinhydrons

$$\frac{[\text{Hydrochinon}].[\text{Chinon}]}{[\text{Chinhydron}]} = K$$

und damit auf den Chinongehalt der Lösung.

Bleibt [Hydrochinon] in III > II > I, so wird der Chinongehalt der Lösungen in Richtung I → III kleiner, die Hemmung also geringer sein, was die Versuchsreihe bestätigt.

Die Autoxydation von Chinon.

Chinon wird von Sauerstoff bei Gegenwart von Eisensalzen nicht in nennenswertem Umfang oxydiert.

20 ccm einer $^m/_{20}$-Chinonlösung (0,108 g Chinon) in Acetatpuffer von $p_H = 5$ wurden bei 35° unter O_2 geschüttelt.

I enthält 1 ccm $^m/_2$-$FeSO_4$-Lösung,
II „ 1 ccm $^m/_2$-Eisenalaunlösung,
III blieb ohne Eisen.

Innerhalb von 3 Stunden war keine O_2-Aufnahme festzustellen. Nach 16 Stunden waren aufgenommen:

I 4,30 ccm, CO_2 entwickelt: 2,85,
II 3,25 ccm, „ „ 1,90,
III 1,60 ccm, „ „ 1,10.

Digitized by Google

Da Chinon in wäßriger Lösung bei 35° innerhalb 16 Stunden erhebliche Zersetzung erfährt, trifft die Autoxydation zweifellos deren Produkte.

Über den Mechanismus der Autoxydation von Hydrochinon.

Nachdem die wesentlichen Punkte des Reaktionsverlaufs unter den verschiedenen experimentell behandelten Bedingungen im Voranstehenden bereits erörtert sind, bleibt hier nur noch festzustellen, welchem Schema der durch Eisen beeinflußten Autoxydation das vorliegende Beispiel einzuordnen ist. Der katalytische Charakter der Reaktion ist überall unschwer zu erkennen. Bei der verhältnismäßig geringen Wirksamkeit, die das Eisen ausübt — bei allen Versuchen sind ziemlich bedeutende Metallmengen eingesetzt —, könnte man den Fall des Hydrochinons dem Schema A 1 einordnen, gemäß dem es sich um die fortlaufende Dehydrierungswirkung von Fe^{III} handelte, das aus Fe^{II} durch einfache Autoxydation jeweils zurückgebildet wurde. Diese Auffassung mag für die Verhältnisse in der nicht gepufferten Lösung bei $p_H = 3{,}5$ zutreffen, wo bei sehr langsamem Umsatz Fe^{II} und Fe^{III} in gleichem Maße wirksam sind. Vgl. dazu die entsprechenden Kurven auf Fig. 10.

Vergleicht man demgegenüber den Vorgang bei gleichem p_H in acetat-gepufferter Lösung, so findet man einen ganz anderen Reaktionsverlauf: 1. Der Umsatz erfährt für beide Fe-Stufen eine starke Beschleunigung. 2. Die Wirkung von Fe^{II} ist um ein Mehrfaches größer als die von Fe^{III}.

Diese Veränderung des Reaktionsbildes ist nur aus einer Aktivierung zu erklären, die das zweiwertige Eisen in komplexer Bindung mit Acetat dem Sauerstoff gegenüber ausübt. Diese Aktivierung erstreckt sich im Fe^{II}-Versuch vor allem auf das bei der Reaktion gebildete Chinon. In voller Analogie zu den Beobachtungen, die bei der Aktivierung von Hydroperoxyd durch Eisen gemacht worden sind, erhalten wir auch hier kein Chinhydron, sondern nur die braunen huminartigen Stoffe, zu denen Chinon oxydiert wird. Da Chinon unter den im vorigen Kapitel

Digitized by Google

angewandten Bedingungen *nicht* oxydiert wird, ergibt sich der Schluß, daß Hydrochinon in größerer Konzentration als sie sich dort einstellt, zugegen sein muß, wenn es in dem gegebenen Zusammenhang zur Oxydation von Chinon kommen soll. Man muß annehmen, daß in dem wirksamen Fe^{II}-Komplex auch Hydrochinon enthalten ist.

Dreiwertiges Eisen läßt gleich zu Anfang Chinon entstehen, aus dessen hemmender Wirkung die Unterlegenheit der Fe^{III}-Ansätze hervorgeht.

In vollem Einklang mit diesen Vorstellungen werden die Unterschiede zwischen Fe^{II} und Fe^{III} in der Nähe des Neutralpunktes ($p_H = 6$, Fig. 10) kleiner. Hier kann nur wenig Chinon entstehen, da Fe^{III} im Gleichgewicht weit überwiegt. Der Abstand im Umsatz zwischen Fe^{II} und Fe^{III} geht daher nicht um vieles über das O_2-Äquivalent des eingesetzten Fe^{II} hinaus.

Die Hemmung, die durch Chinon verursacht wird, ist unserer Meinung nach auf die Bildung eines unwirksamen Eisen–Chinhydron-Komplexes zurückzuführen.

Brenzcatechin.

Beim Brenzcatechin ist die katalytische Wirkung des Eisens gegenüber der Autoxydation bedeutend stärker als beim Hydrochinon. Gegenüber der H_2O_2-Aktivierung durch Eisen war dagegen das Hydrochinon dem Brenzcatechin, wenn auch nur wenig, überlegen.[1])

Es ist zuerst die p_H-Abhängigkeit der Autoxydation mit Fe^{II} und Fe^{III} untersucht worden, mit den üblichen 20 ccm Lösung, die jeweils 5 ccm m-Brenzcatechin-Lösung enthielten und wie schon öfters erwähnt, mit Acetatpuffer auf p_H 3,5, 5,0, 6,0, mit Glykokoll-HCl auf 2,5 eingestellt wurden. Überall 1 ccm $^m/_2$-Eisensalz-Lösung. $T = 35°$. Im Manometer Hg. Bei allen Versuchen entstand CO_2, das gemessen wurde, aber hier nicht angeführt wird. Es waren am Ende stets ungefähr 10 Proc. vom aufgenommenen Sauerstoff. Eisenäquivalent 2,8 ccm O_2.

[1]) A. **457**, 55 u. 56 (1927).

Digitized by Google

Tabelle 41.

t (Minuten)	I (p_H 2,5)		II (p_H 3,5)		III (p_H 5,0)		IV (p_H 6,0)	
	Fe^{II}	Fe^{III}	Fe^{II}	Fe^{III}	Fe^{II}	Fe^{III}	Fe^{II}	Fe^{III}
2,5	—	—	—	—	2,15	1,02	2,70	1,02
5	0,12	0,10	1,90	0,57	3,10	1,32	3,60	1,36
10	0,24	0,20	2,50	2,15	4,05	2,55	4,30	1,70
15	0,36	0,30	4,10	2,95	4,55	2,95	5,45	2,15
30	0,83	0,61	5,70	5,0	6,20	4,25	6,35	3,60
60	2,02	1,75	10,0	9,1	8,95	7,00	9,10	6,10
90	2,75	2,85	14,3	12,9	11,4	9,45	11,50	9,30
120	3,70	3,75	17,0	15,7	13,6	11,2	13,50	11,60
180	4,90	5,40	21,4	20,9	17,6	16,3	18,8	16,10
240	6,90	6,90	—	—	—	—	—	—

In $I_{Fe^{III}}$ war die dem Eisen äquivalente Menge NaOH (0,5 ccm n-) zugegeben.

Das erwartete Bild: In saurer Lösung (I) Übereinstimmung zwischen Fe^{II} und Fe^{III}, da Fe^{III} sofort reduziert wird. Langsamer Reaktionsverlauf, da Fe^{II} bei niederem p_H nur langsam O_2 aufnimmt. In II liegen die günstigsten Bedingungen, Fe^{II} und Fe^{III} sind ziemlich gleichwertig, man

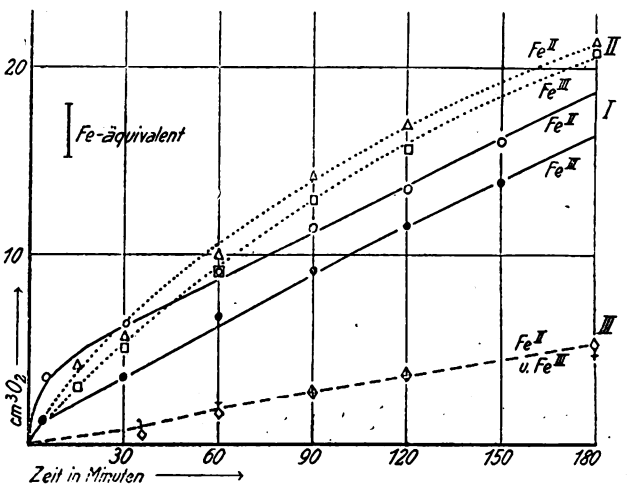


Fig. 11. Brenzkatechin: p_H-Abhängigkeit.
I p_H 6,0 II p_H 3,5 III p_H 3,5.

Digitized by Google

hat in beiden Ansätzen eine normale Katalyse. In III und IV oxydiert sich das zweiwertige Eisen wegen des günstigen p_H zu Anfang sehr rasch, die Oxydationswirkung von Fe^{III} hat stark nachgelassen; daher die Unterschiede zu Anfang, die aber im Lauf der Reaktion ausgeglichen werden, da sich wie beim Hydrochinon der gleiche Zustand in beiden Ansätzen einstellt. Die Chinon-Hemmung fehlt hier. Vgl. dazu Fig. 11.

Pyrogallol.

Die Autoxydation geht sehr ähnlich wie beim Brenzcatechin, unter gleichen Bedingungen mit größerer Geschwindigkeit. Purpurogallin wird dabei nicht gebildet, sondern ein brauner amorpher, in Äther unlöslicher Stoff von der Art der Huminsäuren, derselbe, der auch bei der Oxydation von Pyrogallol mit Hydroperoxyd bei Gegenwart von Eisen entsteht.

Die nachstehende Tabelle unterrichtet wieder über die *p_H-Abhängigkeit der Reaktion.*

Es sind 5 ccm m-Pyrogallollösung, in gleicher Weise wie bei den Versuchen mit Brenzcatechin auf verschiedene H·-Konzentration gebracht. Gesamtvolumen 20 ccm. $T = 35°$. Eisen: 1 ccm $^m/_2$-Lösung.

Tabelle 42.

t (Min.)	I (p_H = 2,0)		II (p_H = 3,0)		III (p_H = 4,0)		IV (p_H = 5,0)		V (p_H = 6,0)	
	Fe^{II}	Fe^{III}	Fe^{II}	Fe^{III}	Fe^{II}	Fe^{III}	Fe^{II}	Fe^{III}	Fe^{II}	Fe^{III}
2,5	—	—	—	—	1,45	0,50	2,70	2,05	2,40	1,45
5	0,23	0,39	0,83	0,50	3,60	2,85	4,55	3,40	3,60	2,25
10	0,45	0,57	1,43	1,12	5,95	5,10	5,90	5,45	4,80	3,85
15	0,68	0,80	2,60	2,25	8,35	6,90	7,70	6,80	6,70	5,30
30	1,35	1,48	4,75	3,85	13,60	12,0	13,6	12,3	11,7	9,95
60	2,70	2,85	9,30	7,70	24,0	20,9	23,4	22,0	21,7	19,3
90	4,10	4,10	12,40	10,8	33,4	29,0	32,2	30,0	31,0	27,8
120	5,20	5,10	15,2	13,2	41,0	37,5	38,5	36,2	37,0	33,8

Zur Erläuterung kann die für das Brenzcatechin gegebene dienen, von der sich die Reaktion des Pyrogallols nur durch die rund doppelte Geschwindigkeit unterscheidet.

Digitized by Google

Das entbundene Kohlendioxyd entspricht hier 20—25 Proc. des aufgenommenen Sauerstoffs.

Eine Reihe, die bei $p_H = 5$ mit *wechselnden Eisenmengen* (0,1, 0,2, 1,0, 2,0 ccm $^m/_2$-Lösung) durchgeführt wurde, von deren Wiedergabe hier jedoch abgesehen wird, ergab ziemlich gut stimmende Proportionalität zwischen Fe-Konzentration und O_2-Aufnahme.

Die Autoxydation mit Ferricyankalium.

Wir erwähnen diese Versuche, die viel langsameren Umsatz zeigen, als die mit einfachen Eisensalzen, weil dabei Purpurogallin entsteht.

5 ccm m-Pyrogallollösung mit je 3 ccm $^m/_{10}$-$K_3Fe(CN)_6$-Lösung, gepuffert auf 4,0 (I) und 6,0 (II). Volumen 20 ccm. $T = 35^0$.

t	I	II
15′	0,8	1,20
30	1,3	2,15
60	2,25	3,60
15^h	8,95	11,7

Die O_2-Aufnahme zwischen 1 und 15 Stunden verlief, ohne daß die Gefäße geschüttelt wurden. $CO_2 = 15$ bis 20 Proc. vom Sauerstoff. Wegen des niederen p_H halten wir den Umsatz in I nicht für das Produkt einer spontanen Autoxydation. Es ist allerdings versäumt worden, dies besonders zu prüfen.

Zur Frage nach der eisenfreien Autoxydation von Dioxymaleinsäure und Hydrochinon.

Der bedeutende, schon von Warburg beobachtete Sauerstoffverbrauch von Dioxymaleinsäure-Lösungen, denen kein Eisen zugefügt war, hat uns veranlaßt, zu prüfen, ob auch in diesem Fall Spuren von Eisen im Untersuchungsmaterial für den Eintritt der Reaktion verantwortlich sind. In der gleichen Richtung haben wir auch den Vorgang beim Hydrochinon untersucht.

Digitized by Google

Dioxymaleinsäure. Es wurden 3 Versuchsreihen mit Material von zunehmender Reinheit durchgeführt. Der Verlauf der Autoxydation wurde jeweils an der Fe-freien und der mit minimalen Eisenmengen versetzten Lösung geprüft.

I. Das nicht gereinigte Präparat aus der Darstellung nach Fenton; es war durch Aufbewahren im Vakuumexsiccator über KOH und H_2SO_4 wasserfrei geworden.

II. Die wasserfreie Substanz wurde im Quarzgefäß in Aceton, das im Quarzapparat destilliert war, gelöst und mit ebenso destilliertem Wasser (doppeltes Volumen) wieder krystallinisch ausgeschieden. Über P_2O_5 im Vakuum getrocknet.

III. Die Reinigung nach II wiederholt. Das Wasser wurde dreimal im Quarzapparat destilliert.

Man stellte eine $^n/_{30}$-Lösung der Säure, die sich scharf titrierte, her, und gab von dieser Lösung je 10 ccm in die (kleinen) Schüttelgefäße.

Diese, die schon lange Zeit in Benutzung waren, wurden nochmals mit aus Quarz destillierter Salzsäure ausgekocht. Manometerflüssigkeit Wasser. $T = 9{,}6^0$.

Jedes Gefäß enthielt 0,025 g Dioxymaleinsäure; I_a, II_a, III_a ohne Eisen, I_b, II_b, III_b erhielten je 0,1 ccm $^m/_{250}$-Eisenalaun-Lösung (0,02 mg Fe) zugesetzt. In der Tabelle sind die CO_2-Zahlen, die auch bestimmt wurden, weggelassen worden. Die Zahlen bedeuten Kubikmillimeter Sauerstoff.

Tabelle 43.

t (Min.)	I_a	II_a	III_a	I_b	II_b	III_b
15	271	127	157	335	294	297
30	555	212	252	655	574	512
45	718	293	337	825	842	675
60	816	365	378	925	988	727
75	875	453	420	965	1090	780
90	910	518	466	1005	1150	837
105	945	583	500	1030	1190	885
120	976	684	535	1068	1235	922

Der Erfolg der Reinigung zwischen dem rohen Präparat I und zwischen II ist deutlich bemerkbar. Zwischen II und III ist er unerheblich. Da 0,02 mg Eisen die Geschwindigkeit der Autoxydation auf rund das Doppelte steigert, so müßte in dem Präparat III mindestens 0,01 mg

Digitized by Google

Eisen enthalten sein, wenn Reaktionsgeschwindigkeit und Eisengehalt einander proportional wären. Ein so hoher Eisengehalt ist aber in den gereinigten Präparaten nach unseren Analysen vollkommen ausgeschlossen.

Eisenbestimmungen. Je 1 g der Präparate I, II, III wurde in einem sorgfältig vorgereinigten Porzellantiegel verascht, der Rückstand wurde in je 1 ccm aus Quarz in Quarz destillierter Salzsäure aufgenommen, auf $^1/_2$ ccm eingedampft und mit 40-proc. Ammoniumrhodanidlösung auf 5 ccm aufgefüllt. Die auftretende Farbe wurde mit der einer Vergleichsskala, die mit wechselnden Mengen einer $^m/_{1000}$-Eisenalaun-Lösung und Rhodanid dargestellt war, verglichen.[1])

Es wurden gefunden:

	auf 1 g	auf 0,025 g
In Präparat I	0,01 mg	$2{,}5\ .10^{-3}$ mg,
„ „ II	8×10^{-4} mg	$2\ .10^{-5}$ mg,
„ „ III	5×10^{-4} mg	$1{,}25.10^{-5}$ mg.

Um zu prüfen, ob aus den Schüttelgefäßen Eisen in die Lösungen gelangt sein konnte, wurden je 4 Lösungen der eisenfreien Ansätze (III a), dazu der Parallelansatz zur CO_2-Bestimmung, schließlich noch zwei weitere, unter Stickstoff laufende, die hier nicht angeführt sind, vereinigt im Quarzgefäß zur Trockne verdampft, der Rückstand verascht und wie beschrieben auf Eisen geprüft (A). Gleichzeitig wurde 0,1 g desselben Präparats ebenso geprüft (B).

	A	B
Fe	7.10^{-4} mg	2.10^{-4} mg.

Zur Kontrolle bestimmte man das Eisen in zwei Lösungen II b und fand 45.10^{-3} mg. Zugefügt waren 44.10^{-3} mg.

Wir kommen zu dem Schluß, daß die Autoxydation der Dioxymaleinsäure auch ohne Eisen erfolgt und finden damit in Übereinstimmung die Tatsache, daß Blausäure auch im neutralen Gebiet den Prozeß nicht hemmt. Die nachstehenden Versuche tun dies dar. Um eine etwaige Wirkung der Blausäure zu begünstigen, wurden neutrale Lösungen verwendet.

0,05 g Dioxymaleinsäure, mit verdünntem Ammoniak genau neutralisiert. $p_H = 7$. Ohne Eisen.

---

[1]) Nach Willstätter u. Pollinger, A. 430, 316 (1923).

Digitized by Google

I ohne Blausäure, II mit 1 ccm $^n/_{10}$-Blausäure. Als nach 60 Minuten keine Hemmung wahrzunehmen war, wurde ein weiterer Kubikzentimeter $^n/_{10}$-HCN zugefügt.

a = O_2-Aufnahme, b = CO_2-Entwicklung.

Tabelle 44.

t (Minuten)	I		II	
	a	b	a	b
15	81	34	100	53
30	115	58	130	73
45	150	84	190	114
60	185	100	220	126
90	220	115	305	165
120	242	238	380	220

Vermehrte HCN-Konzentration erhöht demnach die Autoxydationsgeschwindigkeit.

Ein weiterer Versuch unter Zugabe von Blausäure betraf die nicht weiter gereinigte Dioxymaleinsäure.

2 Ansätze mit je 0,1 g Säure, mit LiOH neutralisiert, dazu:

	I	II
$^n/_{10}$-Glykokoll . .	9	1
$^n/_{10}$-LiOH	1	9
p_H	9	13

Mit Wasser auf 20 ccm. $T = 9°$. I_1 und II_1 ohne, I_2 und II_2 mit je 1 ccm $^n/_{10}$-HCN.

Tabelle 45.

t (Minuten)	I		II	
	1	2	1	2
2	166	168	880	765
4	232	222	1300	910
8	357	252	1610	1110
16	455	290	1920	1325
30	705	400	2360	1575
45	915	480	2530	1745
60	1070	565	2690	1830

Digitized by Google

Hier, wo sich in dem ungereinigten Material zweifellos Schwermetall befindet, ist eine deutliche Hemmung wahrzunehmen. Darüber hinaus geht jedoch die spontane Autoxydation weiter.

Hydrochinon. Es wurden wieder 3 Präparate vergleichend geprüft nach demselben Prinzip wie bei der Dioxymaleinsäure.

I. Reines Hydrochinon von Kahlbaum.

II. Präparat I wurde zuerst im Vakuum sublimiert, dann im Quarzgefäß viermal aus in Quarz destilliertem Wasser umkrystallisiert, das dritte Mal unter Zugabe ebenso vorbehandelter Salzsäure. Die schon oft gebrauchten Gefäße wie oben mit HCl vorgereinigt.

III. Präparat I wurde dreimal aus Essigester, dann noch siebenmal aus Wasser umkrystallisiert, alles in Quarz. Die Lösungsmittel waren auch aus Quarz destilliert.

Je drei Ansätze mit 0,55 g Hydrochinon in 20 ccm Wasser. Die a-Versuche leer, die b-Versuche enthalten 0,1 ccm $^{m}/_{250}$-Eisenalaun-Lösung (= 0,022 mg Fe), die c-Versuche 0,1 ccm $^{m}/_{250}$-$CuSO_4$-Lösung (= 0,0252 mg Cu).

Tabelle 46.

t (Std.)	I_a	II_a	III_a	I_b	II_b	III_b	I_c	II_c	III_c
1	138	42	—	187	31	—	156	60	—
2	255	63	—	304	55	—	268	95	—
16	990	340	600	1220	468	665	1150	430	603
20	1200	405	—	1320	585	—	1330	555	—

Je 1 g der Präparate I, II und III wurden im Tiegel verascht; es blieb in keinem Fall ein merkbarer Rückstand; auch bei Einsatz von je 2 g Substanz nicht. Die Tiegel-Inhalte von den 1 g-Veraschungen wurden nach der Willstätterschen Methode analytisch aufgearbeitet.

Es wurden bestimmt Fe	In 1 g	bez. auf 0,55 g
Präp. I	$5{,}6 \cdot 10^{-3}$ mg	$3{,}1 \cdot 10^{-3}$ mg
„ II	$8 \cdot 10^{-4}$ mg	$4{,}5 \cdot 10^{-4}$ mg
„ III	$1 \cdot 10^{-3}$ mg	$5{,}5 \cdot 10^{-4}$ mg
„ II + 0,2 ccm $^{m}/_{250}$-Fe^{III}-Lösung	$4{,}5 \cdot 10^{-2}$ mg	—

Man sieht, der Fe-Gehalt ist wieder äußerst klein und bei der geringfügigen Beschleunigung, die notorische

Digitized by Google

Eisenmengen gegenüber den Leeransätzen hervorrufen, ist der Schluß einwandfrei, daß Hydrochinon auch ohne Mitwirkung von Eisen durch Luftsauerstoff oxydiert wird.

Dieser Schluß wird weiter bestätigt durch die folgenden Hemmungsversuche mit Blausäure. Um die Wirkung des Antikatalysators voll in Erscheinung treten zu lassen, wurde mit Lösungen von $p_H = 9$ (I) und 13 (II) gearbeitet.

Je 0,1 g Hydrochinon mit Glykokoll–Natronlauge auf die angeführte Acidität gepuffert. I_1 und II_1 ohne HCN, I_2 und II_2 mit je 1 ccm $^n/_{10}$-HCN. Das Ganze auf 20 ccm, HCN-Konzentration daher $^n/_{200}$. $T = 9^0$.

Tabelle 47.

t (Min.)	I_1	I_2	II_1	II_2
1,5	765	660	2520	2560
3	1240	1040	3950	3980
4,5	1520	1370	5200	5150
6	1970	1650	6400	6350
8	2360	1940	7800	7650
10	2680	2220	8950	8780
12,5	2900	2410	9950	9800
15	3240	2800	—	—

Schließlich ist noch zu erwähnen, daß sich bei der zusatzfreien Autoxydation des nicht weiter gereinigten Hydrochinons bis zu einer Acidität von $p_H = 3{,}6$ *Hydroperoxyd* deutlich nachweisen ließ, was bei Gegenwart von Eisen nicht gelungen ist.

Arsenige Säure.

Hier liegen die wichtigen Versuche von Manchot vor, durch die gezeigt wird, daß bei der Autoxydation von Fe^{II} in konzentrierter alkalischer Arsenitlösung der Sauerstoff teilweise zur Überführung von Arsenit in Arsenat aktiviert wird. Manchot hat unter den Verhältnissen seiner Versuchsanordnung ziemlich genau *ein* Sauerstoffäquivalent in diese „äußere Oxydation" hineinbringen können und hat daraus den Schluß gezogen, daß die erste Stufe der Autoxydation von Eisen-(II)-Verbindungen ein

Digitized by Google

Peroxyd der Form FeO_2 sei, das beim Übergang in Fe^{III} bestenfalls *ein* Äquivalent Sauerstoff aktivieren könne. Dieses optimale Verhältnis soll bei der arsenigen Säure in Erscheinung treten.

Später hat dann Gire[1]) unter etwas anderen Bedingungen die Versuche von Manchot erweitert. Aus seinen Beobachtungen, die allerdings nur in knappen experimentellen Angaben, auch ohne Temperaturangabe, niedergelegt sind, geht hervor, daß der Aktivierungswert 1 auch überschritten werden kann.

Wir haben uns mit der „Grundreaktion", die bis heute als Beweis für das intermediäre Auftreten von Eisenperoxyd-Derivaten bei der Autoxydation von Fe^{II}-Verbindungen gilt, etwas ausführlicher beschäftigt und uns bemüht, durch Änderung von Temperatur, Acidität der Lösung, Eisen- und Arsenit-Konzentration den Grad der optimalen Aktivierung scharf festzulegen.

Für die ersten Versuche wurde eine Arsenitlösung bereitet durch Auflösen von 100 g Arsenik in 360 ccm n-KOH und Verdünnen auf 1 Liter.

Ansätze bei verschiedenem p_H. Je 5 ccm dieser Lösung und 1 ccm $^m/_{10}$-$FeSO_4$, dazu:

	I	II	III
n-Essigsäure	10,8	2,1	—
m-Na-Acetat	1,2	9,9	—
H_2O	2	2	14
p_H	4,0	6,0	9,6

$T = 10°$. Jeder Versuch in doppelter Ausführung. Eisenäquivalent = 560 cmm. Gas: Sauerstoff.

Tabelle 48.

t (Min.)	I		II		III	
1	—	—	210	197	544	522
5	—	—	695	705	675	695
10	—	—	830	890	703	705
15	—	—	890	920	712	713
30	35	31	905	937	712	713
Äquiv. O_2 aktiviert	—		0,64		0,27	

[1]) C. r. 171, 174 (1920).

Digitized by Google

Die Autoxydation erfolgt in schwach alkalischer Lösung am schnellsten, die Aktivierung ist jedoch im schwach sauren Gebiet größer. Eine zweite Reihe gemäß Ansatz II mit einer 0,59 m-Arsenitlösung, deren Daten wir nicht angeben, führte zu einer Aktivierung von 0,88 Äquivalenten, also in die Nähe der von Manchot erhaltenen Ergebnisse. Da bei $p_H = 6$ eine höhere Konzentration des Arsenits nicht zu erreichen war, suchte man im alkalischen Gebiet mit konzentrierteren Lösungen das Äquivalent zu erhöhen.

Eine 0,82 molare Arsenitlösung, die für $p_H = 8$ gesättigt war, brachte keinen weiteren Erfolg:

Aktivierung 0,45 (mit 1 ccm $^m/_{20}$-$FeSO_4$) und 0,55 ($^m/_{10}$-)Äquivalente.

Zur weiteren Erhöhung der Arsenit-Konzentration mußte man tiefer ins alkalische Gebiet gehen. Eine Arsenit-Lösung, die der Zusammensetzung $NaAsO_2$ entsprach, hatte $p_H = 10$ und wurde in 5 m-Konzentration eingesetzt. Aktivierung 0,5 und 0,7 Äquivalente O_2.

Auch in stärker alkalischer Lösung, die in ihrer Zusammensetzung sekundärem Arsenit Na_2HAsO_3 entsprach und einfach molar war, wurde weder mit geringen Fe-Mengen von 1 ccm $^m/_{10}$-$FeSO_4$ noch mit 5fach größeren eine über 1 Äquivalent hinausgehende Aktivierung erreicht. Dies steht im Gegensatz zu dem Befund von Gire.

Erst als die Alkalität auf den Stand des tertiären Arsenits gebracht wurde, also in stark alkalischer Lösung, wurde jenes Ziel erreicht.

10 ccm m-$NaAsO_2$-Lösung, 8 ccm 5 n-NaOH, mit H_2O auf 20 ccm.
I 1 ccm $^m/_{10}$-$FeSO_4$, II ohne Eisen, III 1 ccm $^m/_{10}$-Fe-Alaunlösg. $T = 10°$.
Fe-Äquivalent = 560 cmm O_2. Doppelversuche.

Es wurden in diesem Versuch (Tab. 49) 1,5 Äquivalente über die Oxydation von Fe^{II} hinaus aktiviert, wobei die spontane Autoxydation berücksichtigt ist. Daß hier von einer Beteiligung von Fe^{III}, das im Lauf der Reaktion zu Fe^{II} reduziert würde, nicht die Rede sein kann, zeigt die hinter dem eisenfreien Ansatz II noch zurückbleibende Reihe III.

Digitized by Google

Tabelle 49.

t (Min.)	I		II		III	
1	405	390	23	17	56	58
2	625	635	31	25	66	66
4	970	1010	38	34	75	75
8	1320	1330	54	51	85	100
12	1370	1390	61	59	103	108
16	1420	1430	69	67	131	133
30	1535	1530	175	170	188	190
120	2010	2000	590	605	480	475

Bei Erhöhung der Alkalität auf das Verhältnis As:Na = 1:4 wurden ungefähr die gleichen Verhältnisse wiedergefunden. Ohne den Versuch im einzelnen anzuführen, bemerken wir nur, daß auch hier wieder die Lösung mit Fe^{III}-Zusatz hinter der ohne Eisen zurückblieb.

Unterphosphorige Säure.

Bei Abwesenheit von Eisen wird unterphosphorige Säure von molekularem Sauerstoff nicht in merkbarem Maße angegriffen. Aber auch dreiwertiges Eisen vermag bei der Temperatur, unter der hier gearbeitet wurde (10°), und bei mittlerer Acidität an diesem Verhalten praktisch nichts zu ändern, während das Metall in seiner zweiwertigen Stufe eine ungemein kräftige Aktivierung ausübt. Fe^{III} verhält sich deshalb passiv, weil es von unterphosphoriger Säure nur sehr langsam reduziert wird. Aus dem gleichen Grunde kommt es in dem System Fe^{II}–H_3PO_2–O_2 nicht zu einer wahren Katalyse, sondern bloß zu einer Induktion, die mit dem Übergang von Fe^{II} zu Fe^{III} praktisch ihren Abschluß findet. Unter diesen Umständen ist das vorliegende System besonders geeignet, über das Aktivierungsmaß von Fe^{II} gegenüber Sauerstoff Aufschluß zu erteilen. Wir geben zuerst eine Versuchsreihe wieder, die den Unterschied im Verhalten von Fe^{II} und Fe^{III} dartut.

Ansatz: 5 ccm m-NaH_2PO_2, 0,7 ccm n-Essigsäure + 11,5 ccm m-Na-Acetat, H_2O auf 20 ccm, unmittelbar vor dem Versuch die Eisensalz-Lösung und zwar:

Digitized by Google

Zu I 1 ccm $^{m}/_{10}$-$FeSO_4$, zu II 1 ccm $^{m}/_{10}$-Eisenalaun, zu III je 1 ccm der *beiden* Fe-Zusatz-Lösungen von I und II. $p_H = 6$, $T = 10°$.

Gas: Sauerstoff. Alle Versuche in zwei parallelen Ausführungen. Das O_2-Äquivalent für das angewandte Fe^{II} beträgt 560 cmm.

Tabelle 50.

t (Min.)	I		II		III	
2	1825	1800	34	38	1810	1790
4	1860	1875	51	57	1890	1820
8	1895	1915	—	66	1915	1855
12	1920	1940	59	66	1945	1870
16	1940	1950	67	75	1960	1900

Man sieht, daß in den Lösungen, die Fe^{II} enthalten, die Autoxydation beinahe schlagartig einsetzt. Nach den ersten 2 Min. ist die Reaktion fast vollständig abgelaufen und es sind in dieser Zeit über die für den Übergang $Fe^{II} \rightarrow Fe^{III}$ benötigte Sauerstoffmenge mehr als 1200 cmm, also über 2 Äquivalente für die Oxydation von unterphosphoriger zu phosphoriger Säure aktiviert worden. Die geringfügige Wirkung von Fe^{III} geht aus Versuch II hervor, ferner daraus, daß III durch das zugefügte Fe^{III}-Salz gegenüber I keine Beschleunigung erfährt. Es ist auch ersichtlich, daß die Reaktion nach 4 Min. praktisch stillsteht, dann nämlich, wenn in der Lösung kein Fe^{II} mehr enthalten ist.

Einfluß der Fe^{II}-Konzentration.

Jeweils doppelte Ansätze wie voranstehend mit $p_H = 6$. $T = 10°$. Wechselnder Zusatz von $^{m}/_{10}$-$FeSO_4$-Lösung und zwar:

	Zu I 0,1 ccm,	zu II 0,25 ccm,	zu III 0,5 ccm,	zu IV 1,0 ccm.
O_2-Äquiv. cmm:	56	140	280	560

Digitized by Google

Tabelle 51.

t (Min.)	I		II		III		IV	
2	266	252	638	575	1150	1120	1730	1700
4	278	275	655	610	1230	1170	1840	1800
8	290	290	655	620	1250	1200	1860	1820
12	290	290	663	620	1270	1200	1860	1820
16	290	290	663	620	1280	1200	1860	1820
O_2-Aktivierung über d. Fe-Äquiv.	4,2		3,6		3,4		2,3	

Die Proportionalität zwischen Fe^{II}-Konzentration und Aktivierungsgrad ist nicht streng erfüllt; bei niederen Fe^{II}-Gehalten wird relativ mehr Sauerstoff für die Oxydation der unterphosphorigen Säure mobil gemacht als bei höheren.

Die Versuchspaare stimmen hinreichend gut überein. Die kleinen Abweichungen erklären sich aus kleinen Unterschieden in der Zurechtmachung der Ansätze, die unvermeidlich sind.

p_H-Abhängigkeit der Reaktion.

Neun Versuche bei p_H wechselnd zwischen 0,3 und 12,5. $T = 10°$. Jeweils 5 ccm m-NaH_2PO_2 und 1 ccm $^m/_{40}$-$FeSO_4$, dazu:

	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX
ccm n-H_2SO_4 . .	10	5	1,4	0,6	—	—	—	—	—
„ n-Essigsäure .	—	—	—	—	11	4	0,7	—	—
„ m-Na-Acetat .	—	—	—	—	1	8	11,5	12	—
„ $^n/_{10}$-NaOH .	—	—	—	—	—	—	—	—	5
p_H	0,3	0,6	1,6	2,0	3,5	4,7	6,0	7,3	12,5

Alle Ansätze erhielten den Unterschied auf das Gesamtvolumen von 20 ccm als Wasser zugesetzt. Die im Thermostaten vorgekühlte Eisensalz-Lösung wurde wie immer unmittelbar vor Anstellung des Versuches der im Thermostaten auf die gleiche Temperatur eingestellten Lösung hinzugefügt. Jeweils Doppelversuch. Fe^{II}-Äquivalent = 140 cmm O_2.

Digitized by Google

Ta-

t (Min.)	I	II	III	IV
2	385 356	565 543	587 625	660 690
4	420 375	580 590	603 645	670 690
8	428 395	580 —	— 655	695 695
12	435 403	590 —	— —	695 —
16	445 403	590 595	612 655	705 695
Aktiv. über Fe^{II}-Äquiv.	2	3,2	3,5	4

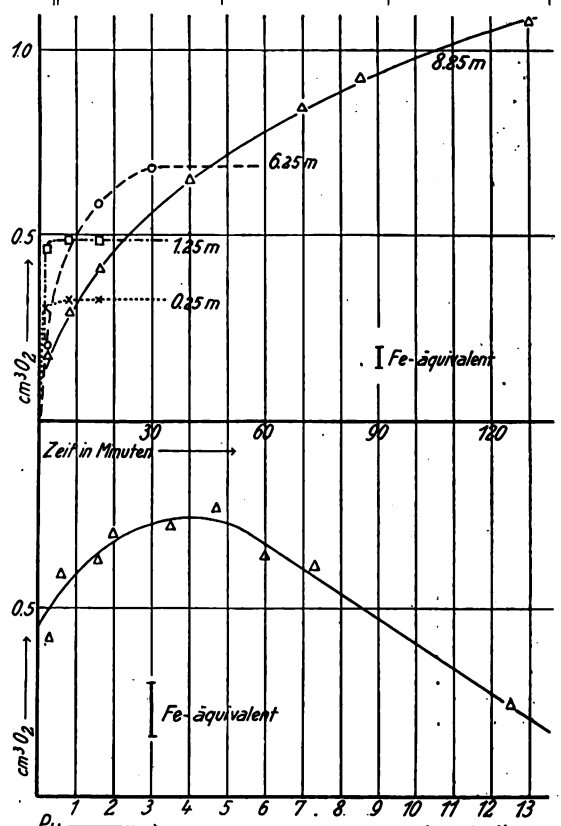


Fig. 12.
Oben: Hypophosphit: Wechselnde Substrat-Konzentration.
Unten: Hypophosphit: p_H-Abhängigkeit.

Digitized by Google

belle 52.

V	VI	VII	VIII	IX
670 675	705 695	638 575	497 505	206 190
715 680	755 713	655 610	515 515	225. 207
730 690	780 730	— 620	515 523	234 —
740 695	795 740	663 —	— —	244 224
740 705	805 750	663 630	515 523	253 240
4,2	4,6	3,6	2,7	0,8

Der Einfluß der H'-Konzentration ist nicht bedeutend; auf Fig. 12 unten ist er zur Anschauung gebracht. Auch in stark saurer Lösung stellt man noch eine Überaktivierung um 2 Äquivalente Sauerstoff fest, nur im alkalischen Gebiet ist die Wirkung gering. Das Optimum liegt bei $p_H = 4{,}7$. In allen Versuchen erkennt man die große Geschwindigkeit des Umsatzes.

Ein besonderer Versuch mit der Lösung III von $p_H = 1{,}6$ zeigte, daß ein Zusatz der gleichen Menge Fe^{III}-Salz-Lösung nach 16 Minuten auch unter diesen Aciditätsverhältnissen keine in Betracht kommende Sauerstoffaufnahme herbeiführte.

Abhängigkeit der Reaktion von der Konzentration der unterphosphorigen Säure.

Ansätze wie VI im vorhergehenden Abschnitt mit Acetatpuffer (4 ccm n-Essigsäure + 8 ccm n-Acetat), $p_H = 4{,}7$. $T = 10°$. Eisenmenge je 1 ccm $^m/_{100}$-$FeSO_4$-Lösung = 0,56 mg Fe^{II}. Gesamtvolumen jeweils 20 ccm. Doppelversuche. Fe^{II}-Äquivalent = 56 cmm O_2.

	I	II	III	IV
NaH_2PO_2	0,53 g (0,25 mol.)	2,65 g (1,25 mol)	13,25 g (6,25 mol)	19,1 g (8,85 mol)

Mit steigender Substrat-Konzentration steigt das Äquivalent an aktiviertem Sauerstoff, auf das eingesetzte Eisen bezogen (Tab. 53). Das obere Kurvenbild von Fig. 12 macht dies deutlich. Die starke Aktivierung ist keinesfalls auf die intermediäre Rückbildung von Fe^{II} zurückzuführen; die

Digitized by Google

Tabelle 53.

t (Min.)	I		II		III		IV	
2	300	290	460	430	206	230	174	150
4	312	306	478	450	330	345	224	197
8	324	322	485	470	490	460	290	244
12	—	330	—	480	555	575	340	310
16	324	330	485	480	583	620	407	365
20	—	—	—	—	—	—	448	405
40	—	—	—	—	—	—	647	590
70	—	—	—	—	—	—	847	780
85	—	—	—	—	—	—	930	845
130	—	—	—	—	680	726	1110	995
Überaktivierung	4,8		7,6		11,5		>17	

langsame Reaktion zwischen H_3PO_2 und Fe^{III}, die im nächsten Abschnitt noch genauer untersucht ist, schließt dies vollkommen aus.

Die Lösungen III und IV sind von sirupöser Beschaffenheit. Ihr Reaktionsverlauf unterscheidet sich scharf von dem der bisher beschriebenen Versuche. In IV ist die O_2-Aufnahme nach 130 Min. noch nicht zum Stillstand gekommen und auch III bleibt schon zu Anfang selbst hinter dem um das 25 fache verdünnteren I zurück. Während sich die Überlegenheit von II gegen I wohl ohne weiteres aus der höheren Konzentration von II im Sinne des Massenwirkungsgesetzes erklären läßt, muß der langsamere, aber im Aktivierungsgrad bedeutend gesteigerte Umsatz in III und IV auf die geringere Konzentration des Sauerstoffs in den dickflüssigen Lösungen zurückgeführt werden. Sie beträgt nach einer besonderen Bestimmung für die Lösung III etwa 40 Proc. von der in reinem Wasser.

Die Autoxydation der unterphosphorigen Säure durch Fe^{III}-Salz.

Um die Wirkung des dreiwertigen Eisens, die auch im Zusammenhang mit später zu besprechenden Versuchen interessierte, genau kennen zu lernen, wurden folgende Messungen ausgeführt, die sicherstellten, daß der *langsame*

Digitized by Google

katalytische Fortgang der wiedergegebenen Fe^{II}-Versuche nach dem primären Aktivierungseffekt auf eine langsame Rückbildung von Fe^{II} aus der Reaktion

$$H_3PO_2 + 2Fe^{III} \xrightarrow{H_2O} H_3PO_3 + 2Fe^{II} + 2H^{\cdot}$$

zurückzuführen ist. Der geringfügige Umsatz, der damit verbunden ist, fällt für die Diskussion der Aktivierungsfrage nicht ins Gewicht.

Man ging aus von den Fe^{II}-Ansätzen, die dabei gleichzeitig wiederholt wurden und verfolgte den Sauerstoffverbrauch von dem Abklingen der Primärreaktion ab, die das Fe^{II} in Fe^{III} überführt. Der weitere Umsatz vollzieht sich dann auf der Basis der minimalen Fe^{II}-Konzentration, die nach der formulierten Reaktion zurückgebildet, in der Lösung vorhanden ist. Die Reaktion verläuft streng monomolekular, da die Konzentration der unterphosphorigen Säure als konstant gelten kann. In gleichen Zeiten werden gleiche Mengen Sauerstoff aufgenommen. Wir beschränken uns auf einen kurzen Auszug aus unseren Versuchsprotokollen.

Es waren die stets benutzten Normalansätze mit 5 ccm m-NaH_2PO_2-Lösung bei verschiedenem p_H. Eisenmenge: 1 ccm $^m/_{100}$-$FeSO_4$ = 0,56 mg Fe. $T = 9°$.

Tabelle 54.

p_H	0,3	2,5	3,5	3,9	7,3
ccm O_2 nach 2 Min.	290	485	435	360	237
„ O_2 „ 8 „	310	528	490	405	268
„ O_2 „ 30 „	330	560	545	450	321
„ O_2 „ 45 „	330	575	565	465	352
„ O_2 „ 150 „	330	720	670	650	—

Bei Ausschluß von Sauerstoff wird Fe^{III} in Hypophosphitlösung äußerst langsam zu Fe^{II} reduziert, in seiner Gegenwart geht aber, wie die früheren Versuche zeigen, Fe^{II} ungemein rasch in Fe^{III} über.

Bei Versuchen, die in reinstem Stickstoff die Reduktion von Fe^{III} durch unterphosphorige Säure mit Hilfe der Berlinerblau-Reaktion verfolgten, wurde in einem Ansatz von $p_H = 4{,}6$ mit doppelter Fe^{III}-Menge (2 ccm $^m/_{100}$ — = 1,12 mg) nach 5 Minuten noch kein Fe^{II} nach-

Digitized by Google

gewiesen. Empfindlichkeit der Methode 0,01—0,02 mg. Bei 50-facher Eisenmenge und doppelter Hypophosphit-Konzentration waren nach 10 Minuten erst etwa 0,5 ‰ Fe^{II}, nach 2 Stunden 4 Proc., festzustellen.

Daß bei dieser geringen Oxydationswirkung von Fe^{III} gegenüber unterphosphoriger Säure die geschilderte Autoxydation überhaupt noch zustande kommt, läßt sich nur aus der ungemein starken Aktivierung von O_2 durch Fe^{II} in diesem System verstehen.

Theoretische Folgerungen.

Die Autoxydation der unterphosphorigen Säure erbringt, wie wir glauben, den bündigen Beweis dafür, daß die Aktivierung des molekularen Sauerstoffs durch zweiwertiges Eisen nicht auf die intermediäre Bildung eines Eisenperoxyds im Sinne von Manchot zurückgeführt werden kann. Das Aktivierungsäquivalent von 1, das diese Vorstellung in sich schließt, wird bei unseren Versuchen — ebenso wie in geringerem Maße schon bei der arsenigen Säure — weit übertroffen. Wir sind auf Äquivalente von 8—12, bei ganz konzentrierten Hypophosphitlösungen von mehr als 17 Einheiten gekommen. Die Hypothese von einem Eisenperoxyd der Form Fe_2O_4 ist angesichts dieser Tatsachen nur zu retten durch die Annahme, daß dieses Peroxyd von unterphosphoriger Säure nicht zu Fe^{III}, sondern teilweise auch zu Fe^{II} reduziert wird. Wir bevorzugen, genau so wie im ganz analogen Fall des Hydroperoxyds, die Auffassung, das zweiwertige Eisen werde im Komplex mit dem Substrat eine gewisse Zeitlang vor dem direkten Zugriff des Oxydationsmittels geschützt, sei aber gleichzeitig imstande, in der komplexen Bindung Wasserstoff im Substrat zu aktivieren und so der Oxydation zugänglich zu machen.

Die zweite, katalytische Phase der Autoxydation von unterphosphoriger Säure, die sich der induktiven anschließt, findet ihre Triebkraft in dem äußerst langsam verlaufenden Vorgang $2Fe^{III} + H_3PO_2 \rightarrow 2Fe^{II} + H_3PO_3$. Sie entspricht dem Schema A2b, das wir zu Anfang gegeben haben, unter Zugrundelegung einer jeweils minimalen Fe^{II}-Konzentration.

Digitized by Google

Phosphorige Säure.

Die Verhältnisse liegen hier ähnlich wie bei der unterphosphorigen Säure. Die Aktivierung ist nicht so bedeutend wie dort, die p_H-Abhängigkeit dagegen größer.

Versuche mit wechselndem p_H. $T = 9°$. Gas: Sauerstoff. Die Phosphitlösung war hergestellt aus 8,2 g H_3PO_3, die mit 40 ccm 5 n-NaOH neutralisiert wurden. Die Lösung wurde auf 100 ccm aufgefüllt; sie war dann 1-molar. Davon wurden jeweils 5 ccm verwendet. Die Eisenmenge betrug jeweils 1 ccm $^m/_{10}$-$FeSO_4$ mit dem O_2-Äquivalent von 560 cmm. Gesamtvolumen 20 ccm. Die Zusätze waren:

	I	II	III	IV	V
ccm n-H_2SO_4 . . .	5,5	3	—	—	—
„ n-Essigsäure . .	—	11	4	1	—
„ m-Acetat . . .	—	—	8	11	12
p_H	2	3,5	5	6	7,3

Tabelle 55.

t (Min.)	I		II		III		IV		V	
1	—	—	—	—	266	267	417	412	450	480
2	—	—	50	56	498	490	580	573	600	620
4	—	—	59	66	695	673	636	640	665	647
8	—	—	92	103	775	765	683	665	—	—
12	—	—	126	122	—	—	—	—	—	—
16	46	38	143	141	—	—	—	—	—	—
30	81	69	218	226	—	—	—	—	—	—
45	—	—	302	310	—	—	—	—	—	—
60	—	—	352	357	—	—	—	—	—	—
75	—	—	386	395	—	—	—	—	—	—
150	—	—	637	658	—	—	—	—	—	—

Das O_2-Äquivalent des Eisens wird in allen Fällen nur unerheblich überschritten, in III bei $p_H = 5$, unter den optimalen Bedingungen, um 0,4 Einheiten. Aber die mit großer Geschwindigkeit verlaufende Autoxydation findet sich hier nur von $p_H = 5$ an aufwärts. Bei $p_H = 2$ geht die Reaktion ungemein langsam vorwärts.

Zwischen Fe^{II}-Konzentration und Autoxydationsgeschwindigkeit besteht angenähert Proportionalität:

Digitized by Google

Die Versuche entsprachen dem Ansatz III mit $p_H = 5$, die Fe^{II}-Mengen betrugen je 1 ccm $^m/_{20}$-, $^m/_{10}$- und $^m/_2$-$FeSO_4$. Nach 8 Minuten waren 360, 775, 2650 ccm O_2 aufgenommen. Der Ansatz mit der größten Fe^{II}-Menge war erst nach 2 Stunden mit 3250 ccm O_2 zum Abschluß gekommen, die beiden anderen bereits nach 8 Minuten. Übereinstimmende Parallelversuche, deren Zahlen hier nicht angeführt werden.

Erst eine bedeutende Steigerung der Substrat-Konzentration bei kleinen Fe^{II}-Mengen ließ die Aktivierung des Sauerstoffs gegenüber der phosphorigen Säure über das einem Peroxyd entsprechende *eine* Äquivalent hinausgehen.

Den beiden angeführten Versuchen lag eine 0,25-molare H_3PO_3-Konzentration zugrunde. Steigerung auf 1,25 m brachte die Überaktivierung von 0,25 auf 0,45 Äquivalente. Der Eisenzusatz betrug 1 ccm $^m/_{20}$-$FeSO_4$-Lösung mit dem Sauerstoffäquivalent von 280 cmm. An hochkonzentrierten Lösungen, die 6,25- (A) und 8,35-molar (B) und auf $p_H = 5$ eingestellt waren, wurden ganz ähnliche Beobachtungen gemacht, wie an analogen der unterphosphorigen Säure. Unter A_1 und B_1 sind dieselben Ansätze mit Fe^{III} anstatt Fe^{II} angegeben.

Tabelle 56.

t (Min.)	A		B		A_1	B_1
2	226	253	103	133	50	47
8	445	470	272	274	67	66
16	620	655	394	390	84	84
30	780	797	573	530	100	94
60	972	985	740	655	117	122
90	1065	1090	910	812	—	—
120	1140	1160	1030	950	134	150
150	1175	1190	1125	1035	—	—
180	1210	1210	1180	1050	—	—
240	1225	1225	1247	1140	—	—
300	—	—	1315	1220	—	—

Auch bei diesen hohen Phosphit-Konzentrationen ist die Wirkung von Fe^{III} nicht erheblich. Berücksichtigt man sie, so gelangt man in A innerhalb von 2 Stunden zu einer Überaktivierung von 2,6 Äquivalenten Sauerstoff, in B, dessen Ansatz noch nach 4 Stunden mit fast gleichbleibender Geschwindigkeit weiter geht, zu noch weit höheren Werten.

Digitized by Google

II. Über kombinierte Autoxydations-Systeme.

Es ist bereits in der Einleitung darauf hingewiesen worden, daß der Behandlung der durch Fe^{II} aktivierten Autoxydation einfacher Substanzen im II. Hauptabschnitt der Abhandlung diejenige kombinierter Systeme folgen werde. Die Beobachtungen, die im I. Abschnitt niedergelegt sind, lehren jedoch bereits, daß die Einteilung nicht scharf ist. Das Beispiel der *Weinsäure*, an dem der verwickelte Charakter der Eisenwirkung besonders deutlich zum Vorschein kam, hat bereits die sekundären Einflüsse, die mit den gebildeten Oxydationsprodukten, der Dioxymaleinsäure und der Dioxyweinsäure ausgelöst werden, zu berücksichtigen genötigt. Es liegt dort bereits ein kombiniertes Autoxydations-System vor, das sich aus dem einfachen herausbildet. Ergeben sich so Beziehungen zu dem neuen Stoffgebiet, so ist die Einteilung im großen doch gewahrt dadurch, daß jetzt die Beteiligung genetisch heterogener Substanzen untersucht wird.

Wir bleiben hier nicht bei der alten Reihenfolge, sondern stellen die unterphosphorige Säure an die Spitze, deren katalytische Autoxydation bei Gegenwart von Fe und kleinen Mengen *Dioxymaleinsäure* in dem vorliegenden Zusammenhang zuerst entdeckt worden ist. Dann folgt die Beschreibung der Autoxydation einiger anderer Stoffe unter den gleichen Bedingungen. Der *Dioxymaleinsäure* und *Dioxyweinsäure* wird sich die *Thioglykolsäure* als Katalysator anschließen. Das letzte experimentelle Kapitel befaßt sich mit mehrfach ungesättigten Verbindungen von der Art der *Linolensäure* und des *Lecithins*.

Unterphosphorige Säure und Dioxymaleinsäure.

Wenn man die Autoxydation der unterphosphorigen Säure bei Gegenwart von Eisen und gleichzeitig von geringen Mengen von Dioxymaleinsäure vor sich gehen läßt, so nimmt sie den Charakter einer katalytischen Reaktion an. Die Sauerstoffaufnahme kommt nicht zum Stehen, so wie dies in den beschriebenen Versuchen sich ausweist, son-

Digitized by Google

dern setzt sich mit sehr bedeutender Geschwindigkeit fort. Die Mengen von Dioxymaleinsäure, die hierbei gebraucht werden, sind sehr gering; in den hier üblichen Ansätzen genügt 1 mg und weniger. 0,05 mg zeigt noch deutliche katalytische Wirkung. Ohne Fe-Zusatz nehmen Lösungen von Hypophosphit und Dioxymaleinsäure unter sonst optimalen Bedingungen keinen Sauerstoff auf.

Die nachstehenden Versuche haben folgenden Ansatz:

5 ccm NaH_2PO_2, 4 ccm m-Essigsäure + 8 ccm m-Acetat, 0,5 ccm 4 n-LiOH, 1 ccm $^m/_{100}$-$FeSO_4$, H_2O auf 20 ccm. $p_H = 4{,}9$. In Sauerstoff. $T = 9{,}0°$.

	I	II	III	IV	V	VI
Dazu Dioxymaleinsäure mg	1	0,5	0,25	0,1	0,05	0,01

Tabelle 57.

t (Min.)	I	II	III	IV	V	VI
2	500	435	422	307	283	300
4	830	645	565	380	306	330
8	1285	900	800	390	315	330
16	1890	1325	1125	415	320	330
30	2720	1900	1595	490	390	355
45	3380	2460	2060	—	—	355
60	3900	2900	2400	580	465	355
90	5150	4000	3350	790	575	365
120	6500	5500	4800	1035	720	375

Der analoge Ansatz ohne Dioxymaleinsäure (S. 186) kommt nach 8 Minuten mit einer O_2-Aufnahme von 324 ccm zum Stillstand; in VI kommt die Menge von $^1/_{100}$ mg Dioxymaleinsäure nicht mehr zur Wirkung. Die Lösungen I bis V zeigen in abnehmendem Maß starken, im Sinn einer Katalyse beschleunigten Umsatz.

Änderung des Fe-Zusatzes.

Ansatz wie oben, I mit 1 mg Dioxymaleinsäure. Dazu kommen 0,2 (A), 0,5 (B), 1,0 (C), 2,0 (D) ccm $^m/_{100}$-$FeSO_4$. C entspricht I in Tab. 57.

Digitized by Google

Tabelle 58.

t (Min.)	A	B	C	D
2	83	306	450	800
4	158	600	765	1060
8	282	890	1070	1390
16	407	1340	1730	2100
30	580	1840	2620	3230
45	665	2120	3400	4450
60	750	2330	4200	6100

Die Proportionalität zwischen Autoxydationsgeschwindigkeit und Fe-Konzentration besteht nur zwischen A, B und C, aber nicht mehr bei D. Die Fe-Mengen liegen zwischen 0,112 und 1,12 mg.

Die *Abhängigkeit von der H'-Konzentration* ist nicht bedeutend. Wir führen noch einen Versuch bei $p_H = 6{,}2$ an.

5 ccm m-NaH_2PO_2, 12 ccm m-Acetatlösung, 0,3 ccm n-H_2SO_4, 1 ccm $^m/_{100}$-$FeSO_4$, H_2O auf 20 ccm. I ohne Dioxymaleinsäure, II mit 1 mg Dioxymaleinsäure, III wie II, jedoch ohne Hypophosphit. O_2-Äquivalent des Eisens 56 cmm. O_2-Aufnahme.

Tabelle 59.

t (Min.)	I	II	III	C_I	C_{II}	D_I	D_{II}
2	310	380	103	475	200	495	380
4	350	565	122	650	535	725	580
8	350	920	131	1030	1070	1180	1070
16	350	1440	140	1650	1680	1760	1650
30	—	2140	150	2300	2450	2440	2300
60	—	3100	150	3650	3370	3500	2650
90	—	3900	—	4800	3850	4370	2830
120	—	4850	—	6100	4250	5370	3000
150	—	5750	—	7400	4650	6350	—
180	—	6650	—	8900	4950	7350	3300

Steigerung der Dioxymaleinsäure-Menge bei gleicher Fe-Konzentration bedingt eine *absolute* Verminderung der O_2-Aufnahme mit der Zeit. Es werden — in Tab. 59 — aus

Digitized by Google

der größeren Zahl von Versuchen zwei Reihen angeführt, in denen die gleichen Lösungen von $p_H = 3{,}9$ (C) und 4,9 (D) gleichzeitig mit 1 und 5 mg Dioxymaleinsäure geschüttelt wurden.

C. 5 ccm m-NaH_2PO_2, 11,5 ccm m-Essigsäure + 0,5 ccm m-Acetat, mit H_2O auf 20 ccm.

D. 5 ccm m-NaH_2PO_2, 4 ccm m-Essigsäure + 8 ccm m-Acetat, mit H_2O auf 20 ccm.

C_I und D_I mit 1 mg, C_{II} und D_{II} mit 5 mg Dioxymaleinsäure.

Überall 1 ccm $^m/_{100}$-$FeSO_4$-Lösung. Sauerstoff. $T = 9°$.

Fe^{II} und Fe^{III} wirken gleich. Die Ansätze D_I und D_{II} wurden jeweils mit 1 ccm $^m/_{100}$-$FeSO_4$ (a) und Eisenalaun (b) bei 18° in der Schüttelbirne an der gleichen Achse wiederholt.

Tabelle 60.

t (Min.)	D_I		D_{II}	
	a	b	a	b
2	830	875	930	930
4	1300	1350	1450	1610
8	2060	2060	2100	2360
16	3120	3050	2680	2890
30	4370	4300	3020	3200

Die Überlegenheit des Ansatzes mit der geringeren Menge Dioxymaleinsäure bestätigte sich. Der Unterschied in der Reaktionsgeschwindigkeit tritt innerhalb der ersten 30 Minuten noch nicht sehr scharf hervor, wird aber von da ab, und zwar mit außerordentlicher Steigerung größer (vgl. Fig. 13). Dies deutet an, daß die katalytische Wirkung nicht der Dioxymaleinsäure selbst, sondern ihrem Oxydationsprodukt zukommt.

Nachdem erkannt war, daß die katalytische Wirkung des untersuchten Systems die gleiche bleibt, auch wenn man die angewandte Menge Dioxymaleinsäure vor dem Zusatz zum Hypophosphit mit dem doppelten Äquivalent Fe^{III}-Salz (auf 1 mg Säure 1,3 ccm $^m/_{100}$-Eisenalaun) oxydiert

Digitized by Google

hat, prüfte man *Dioxyweinsäure*, die man in Form des Na-Salzes (5 mg) bei $p_H = 4{,}9$ mit Hypophosphit in Gegenwart von 1 ccm $^m/_{100}$-$FeSO_4$ reagieren ließ (E, Tab. 61). Wegen der geringen Löslichkeit des Salzes sind die Versuche nicht direkt mit den Dioxymaleinsäure-Versuchen vergleichbar.

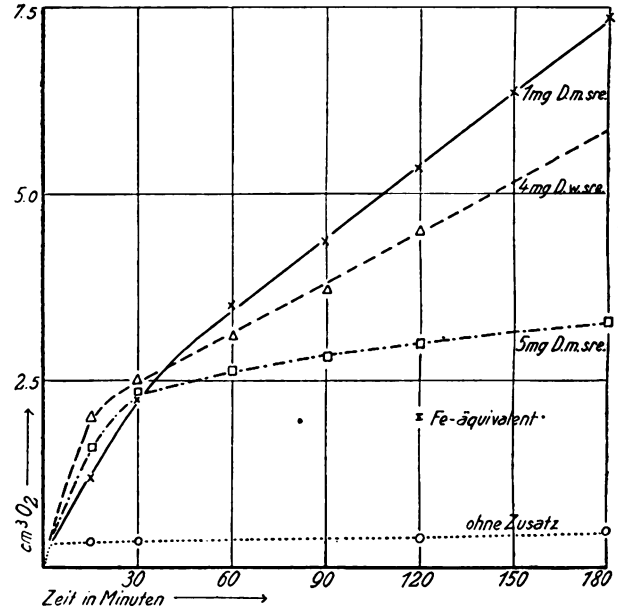


Fig. 13. Hypophosphit: Zusatz von Dioxymaleinsäure und Dioxyweinsäure.

Sie zeigen aber deutlich die starke Wirkung. Wir führen in der folgenden Tab. 61 gleichzeitig Versuche an, in denen der Hypophosphitlösung von $p_H = 4{,}9$ außer der angegebenen Eisenmenge noch jeweils 10 mg *Weinsäure* (F) und 10 mg *Glycerinsäure* (G) hinzugefügt sind. O ist der kontrollierende Leerversuch mit Hypophosphit und Fe allein.

Die Reduktion von Fe^{III} zu Fe^{II} durch Dioxymaleinsäure findet in Gegenwart von Hypophosphit augenblicklich statt, wovon man sich durch einen Versuch unter Stickstoff leicht überzeugen kann, in dem die braune Farbreaktion mit Fe^{III} alsbald verschwindet. Dioxyweinsäure wirkt

Digitized by Google

Tabelle 61.

t (Minuten)	E	F	G	O
2	620	305	310	315
4	1070	350	330	350
8	1545	405	360	375
16	2010	535	380	—
30	2500	720	400	—
60	3140	1070	430	—
90	3670	—	490	—
120	4500	—	545	—

langsamer reduzierend. Fe^{II} läßt sich in Gegenwart von Dioxymaleinsäure nicht durch Ferricyankalium erkennen, da Berlinerblau durch sie alsbald entfärbt wird. Dioxyweinsäure ist dazu nicht imstande.

Gegenüber der Autoxydation Phosphit–Eisen hat ein Versuch keinen deutlichen Einfluß des Zusatzes von Dioxymaleinsäure wahrnehmen lassen.

Die katalytische Wirkung gegenüber Hypophosphit, die bei der Dioxyweinsäure sehr bedeutend ist (E), kommt in geringerem Maß auch der Weinsäure und der Glycerinsäure zu.

Die Erscheinung ließe sich zurückführen auf die Bildung eines Fe^{III}-Dioxyweinsäure-Komplexes, der im Gegensatz zum Fe^{III}-Ion unterphosphorige Säure rasch dehydriert und dabei das Eisen jeweils wieder zweiwertig werden läßt. Dasselbe hätte zu gelten für das parallele Oxydationsprodukt der Glycerinsäure, die *Mesoxal-aldehydsäure* COOH.CO.CHO. In beiden Fällen sind zwei α-ständige Carbonylgruppen da, und zwar in hydratisierter Form. Eine COOH-Gruppe ist unentbehrlich, denn *Diacetyl* und *Glyoxal* waren nicht wirksam. Das System COOH.CO allein tut es auch nicht, da weder mit *Glyoxylsäure*, noch mit *Brenztraubensäure* eine katalytische Wirkung zu erzielen war. Daß auch *Milchsäure* und *Oxalsäure* (5 mg in einem normalen Ansatz) ohne Wirkung bleiben, ist somit begreiflich.

Indessen ist die Vorstellung, die über den Mechanis-

Digitized by Google

mus der Wirkung geäußert wurde, nicht ausreichend, denn sie erklärt die Tatsache nicht, daß eine Erhöhung des Dioxymaleinsäure-Zusatzes die O_2-Aufnahme heruntersetzt. Es scheint, als ob die unterphosphorige Säure, soll sie dehydriert werden, in den Komplex eintreten muß und es wäre denkbar, daß ihr dies erschwert wird, wenn ein Überschuß der stark komplexbildenden Dioxymaleinsäure in der Reaktionslösung vorhanden ist.

Im Gegensatz zu der oben gemachten Annahme wird die Oxydationswirkung von Fe^{III} gegenüber der unterphosphorigen Säure durch Dioxyweinsäure in keiner Weise verstärkt, vielleicht sogar eher etwas vermindert. Zahlreiche, unter wechselnden Bedingungen von p_H und Konzentration angestellte Versuche ließen kaum einen Unterschied der Geschwindigkeit erkennen, mit der Fe^{III} durch Dioxyweinsäure allein oder durch die Kombination von Dioxyweinsäure und unterphosphoriger Säure zu Fe^{II} reduziert wird.

Sieht man von der Annahme einer O_2-Aktivierung durch dreiwertiges Eisen ab, so kommt man zu dem Schluß, daß der Komplex Fe^{II}-Dioxyweinsäure, der jeweils nur in ganz minimaler Konzentration in der Lösung vorhanden sein kann, bei geeignetem Substrat dem Sauerstoff gegenüber mit ungewöhnlich großer Aktivierungskraft ausgestattet sein muß. Ob Tartronsäure und der Halbaldehyd der Mesoxalsäure in gleicher Weise wie Dioxyweinsäure wirksam sind, ist noch zu untersuchen.

Steigert man gleichzeitig die Menge des Eisens mit der der Dioxymaleinsäure, so besteht, wenn auch nur innerhalb eines engen Bereiches, Proportionalität zur Autoxydationsgeschwindigkeit.

3 Ansätze mit der mehrfach benutzten Hypophosphitlösung von $p_H = 4{,}9$. $T = 9^0$.

I. 0,5 ccm $^m/_{100}$-$FeSO_4$ + 0,5 mg Dioxymaleinsäure,
II. 1,0 ccm „ + 1,0 mg „
III. 2,0 ccm „ + 2,0 mg „

Parallelversuche b zur Bestimmung von CO_2.

Digitized by Google

Tabelle 62.

t (Min.)	I		II		III	
	a	b	a	b	a	b
2	230	10	450	40	500	—
4	380	45	765	55	780	—
8	565	60	1070	70	1130	30
16	880	80	1730	130	1940	90
30	1300	80	2620	180	3160	90
45	1680	80	3400	200	4270	120
60	2060	60	4200	250	5600	200

Wenn aus Dioxymaleinsäure 1 Mol CO_2 entstünde, so wären dies für I 75, für II 150, für III 300 cmm. Eine größere Genauigkeit als $\pm$ 50 cmm möchten wir den Bestimmungen nicht zuerkennen.

Ameisensäure und Dioxymaleinsäure.

Nimmt man die Autoxydation von Ameisensäure mit Fe^{II} und Sauerstoff bei Gegenwart von Dioxymaleinsäure vor, so erfährt der Vorgang gegenüber den früheren Ansätzen eine deutliche Beschleunigung, wenn auch bei weitem nicht in dem Maße, wie dies bei der unterphosphorigen Säure beschrieben wurde. Wir geben eine Versuchsreihe wieder mit verschiedenen Mengen an zugesetzter Dioxymaleinsäure, I = 5, II = 10, III = 50 mg und zwar, jeweils nebeneinander laufend, zum Vergleich den Leeransatz mit Ameisensäure allein (I_a, II_a, III_a), den Ansatz mit Dioxymaleinsäure (I_b, II_b, III_b) und schließlich diese allein (I_c, II_c, III_c). Alles gepuffert auf $p_H = 3{,}5$. $T = 9^0$.

Der ganzen Reihe lag folgende Lösung zugrunde: 5 ccm 4 m-Na-Formiat, 2,2 ccm 4 n-H_2SO_4, 12 ccm n-Essigsäure, 0,5 ccm 4 n-LiOH, bei den c-Versuchen blieb die Schwefelsäure weg. Gesamtvolumen 21 ccm. Überall 1 ccm $^m/_{10}$-$FeSO_4$-Lösung mit O_2-Äquivalent von 560 cmm.

I_a, II_a, III_a hatten nach 150 Minuten 70, 80, 138 cmm O_2 aufgenommen; CO_2 war nur in ganz geringer Menge (etwa 10 cmm) gebildet. In der Tabelle ist die a-Reihe nicht wiedergegeben.

Digitized by Google

Tabelle 63.

t (Min.)	I_b		I_c		II_b		II_c		III_b		III_c	
	O_2	CO_2	O_2	CO_2	O_2	CO_2	O_2	CO_2	O_2	CO_2	O_2	CO_2
5	254	254	235	60	380	380	265	100	600	545	1090	285
10	370	351	290	107	660	650	340	165	1500	1330	1600	540
15	440	412	330	130	810	790	415	233	2130	1895	1880	740
30	520	473	395	180	1020	990	545	355	4000	3660	2680	1550
45	555	489	430	205	1120	1080	655	440	5000	4690	3250	2150
60	600	505	480	205	1145	1105	725	485	5330	5055	3600	2520
90	670	528	525	235	1165	1140	780	530	5690	5500	4100	3060
120	695	545	565	250	1190	1240	845	565	5750	5645	4350	3370
150	730	560	600	270	—	—	—	—	—	—	—	—
180	—	—	—	—	1320	1285	1030	640	5850	5850	4550	3610

Die O_2-Aufnahme im Leeransatz mit Ameisensäure (I_a, II_a, III_a) kann vernachlässigt werden. Innerhalb der Versuchszeit wird weniger als $^1/_5$ des Fe^{II}-Äquivalents an Sauerstoff aufgenommen, für die Oxydation der Ameisensäure wird eine aus dem Meßbereich der Methode fallende Menge O_2 aktiviert.

Zwischen den b- und c-Versuchen zeigt sich aber ein sehr deutlicher Unterschied, der im Kurvenbild (Fig. 14) deutlich zum Ausdruck kommt. In der b-Reihe ist überall die O_2-Aufnahme größer und, was besonders beweisend ist, der Quotient CO_2/O_2 ist von Anfang an ebenfalls größer als in c, und zwar liegt der Quotient aus den Differenzen der CO_2-Entwicklung und der O_2-Aufnahme zwischen b- und c-Werten nicht nur bei der letzten Ablesung, sondern schon von Anfang an nahe bei 2. Bei der Oxydation, die neben derjenigen der Dioxymaleinsäure hergeht, führt demnach der Verbrauch von 1 Mol O_2 zur Bildung von 2 Mol CO_2, wie es für die Ameisensäure zu erwarten ist.

Dieser Befund ist reproduziert worden in einem Ansatz gleich dem oben, in dem der Puffer (Essigsäure + LiOH) fehlt, von dem wir aber, um Raum zu sparen, nur die Endwerte nach 90 Minuten angeben:

Digitized by Google

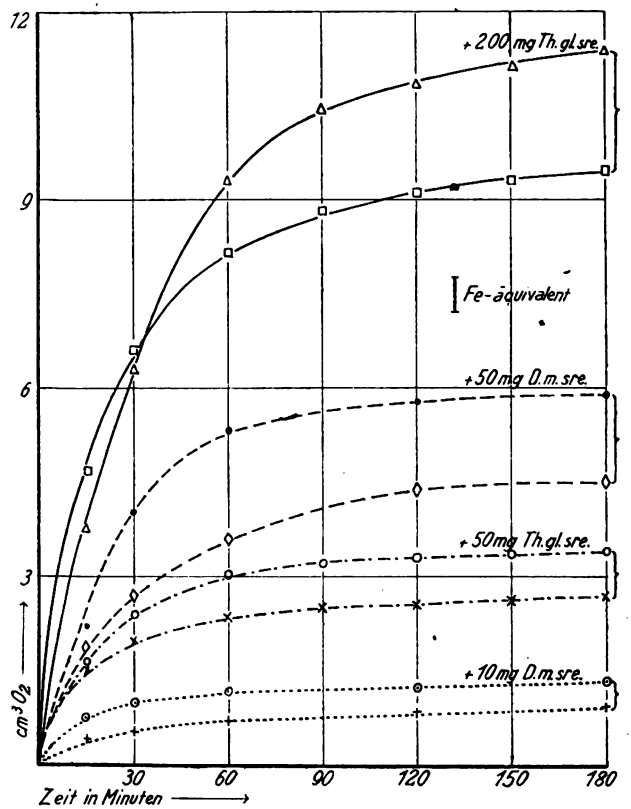


Fig. 14. Ameisensäure: Zusatz von Dioxymaleinsäure u. Thioglykolsäure.

	O_2	CO_2
Leerversuch	70	39
+ 5 mg Dioxymaleinsäure	995	882
+ 50 mg „	7750	7105

Auch hier ist, wie im Fall der unterphosphorigen Säure, das Oxydationsprodukt der Dioxymaleinsäure, die *Dioxyweinsäure*, der wirksame Faktor. Oxydiert man vorher mit der äquivalenten Menge Eisen-(III)-chlorid, so erfährt die O_2-Aufnahme keine Verminderung.

In der nachstehenden Versuchsreihe ist ein auf $p_H = 4{,}9$ gepufferter dreifacher Ansatz von jeweils 5 ccm m-Na-formiat, Gesamtvolumen 20 ccm, wiedergegeben, zu dem hinzugefügt sind:

Digitized by Google

A. 10 mg Dioxymaleinsäure + 1,25 ccm $^{m}/_{10}$-$FeSO_4$,
B. 10 mg „ + 1,25 ccm $^{m}/_{10}$-$FeCl_3$,
C. 10 mg „ + 1,25 ccm „

Der Unterschied zwischen B und C besteht darin, daß in B das Eisen erst unmittelbar vor dem Schütteln zugefügt wurde, in C aber vorher $^1/_2$ Stunde lang mit der Dioxymaleinsäure reagiert hatte.

A_0, B_0, C_0 sind die entsprechenden Versuche *ohne* Ameisensäure.

Tabelle 64.

t (Min.)	A		A_0		B		B_0		C		C_0	
	O_2	CO_2	O_2	CO_2	O_2	CO_2	O_2	CO_2	O_2	CO_2	O_2	CO_2
5	440	232	515	117	205	90	240	70	515	225	580	165
10	605	350	605	190	285	160	290	105	705	375	770	230
15	785	500	665	220	345	210	330	120	940	525	890	265
30	1000	640	755	225	435	295	383	165	1220	765	1050	385
45	1185	805	795	230	490	340	390	170	1400	885	1095	390
60	1290	865	850	235	550	365	405	190	1500	935	1145	430
120	1440	985	975	295	625	415	465	240	1690	1085	1230	450
180	1600	1130	1060	305	710	490	515	270	1830	1165	1330	500

In allen drei Reihen tritt die Beteiligung der Ameisensäure an der O_2-Aufnahme sehr deutlich hervor. In der B-Reihe, wo die Oxydation der Dioxymaleinsäure erst begonnen hat, die Fe^{II}-Konzentration geringer ist als in A und C, verläuft die Reaktion viel langsamer.

Autoxydation der Milchsäure bei Gegenwart von Dioxymaleinsäure.

Der Reaktionsverlauf entspricht durchaus dem der Ameisensäure. Wie dort sind verhältnismäßig bedeutende Mengen von Dioxymaleinsäure für die Beschleunigung der Reaktion erforderlich. Es kommt auch nicht zu einer so ausgesprochen katalytischen Reaktion, wie sie ganz kleine Zugaben von Dioxymaleinsäure — 1 mg und weniger — bei der unterphosphorigen Säure und in einigen später zu behandelnden Fällen hervorrufen, sondern die Milchsäure wird in die Eigen-Autoxydation der Dioxymaleinsäure mit hineingezogen, die sich mit der abnehmenden Konzentration der letzteren verlangsamt.

Digitized by Google

Zum Vergleich laufen 3 Ansätze nebeneinander her.

I 5 ccm 4 n-Milchsäure mit LiOH neutralisiert, dazu m-Li-Acetat vom $p_H = 4{,}7$, 1 ccm $^m/_{10}$-$FeSO_4$.

II Wie I + 50 mg Dioxymaleinsäure.

III Wie I, aber statt 5 ccm 4 n-Milchsäure 50 mg Dioxymaleinsäure.

Gesamtvolumen je 20 ccm. $T = 9°$. $p_H = 4{,}7$. a = O_2-Aufnahme, b = CO_2. Fe^{II}-Äquivalent = 560 cmm O_2.

Tabelle 65.

t (Min.)	I		II		III	
	a	b	a	b	a	b
5	475	145	1225	385	2060	400
10	700	180	2180	670	2900	660
15	870	210	3500	1240	3560	1110
30	1080	275	5850	2450	4550	2020
45	1205	370	6660	3100	5000	2420
60	1260	360	7100	3540	5250	2630
90	1280	365	7550	4050	5550	2930
120	1300	365	7850	4400	5750	3130
150	1300	365	8050	4700	5900	3300
180	1300	365	8150	4910	6000	3420

Beim Vergleich von II und III ergibt sich eine Erhöhung der O_2-Aufnahme im kombinierten Ansatz II um 35 Proc., gleichzeitig eine CO_2-Steigerung um 45 Proc. Der Versuch ist nur einmal ausgeführt worden. Wenn sich die gefundenen Werte bestätigen, so sind sie nur so zu deuten, daß auch die Dioxymaleinsäure bei Gegenwart von Milchsäure eine beschleunigte Autoxydation erfährt.

Hydrochinon scheint sich in das kombinierte Autoxydationssystem mit Dioxymaleinsäure nicht einzufügen.

Ein Ansatz von $^m/_4$-Hydrochinon-Lösung, mit Acetat auf $p_H = 5{,}0$ gepuffert und mit 1 ccm $^m/_{20}$-$FeSO_4$-Lösung + 5 mg Dioxymaleinsäure unter O_2 geschüttelt, nahm nicht mehr Sauerstoff auf, als der alleinigen Oxydation des Zusatzes entsprach.

Digitized by Google

Die katalytische Wirkung von Thioglykolsäure.

Die Autoxydation der Ameisensäure bei Gegenwart von Thioglykolsäure.

Qualitative Beobachtungen über die Tatsache, daß die durch Fe^{II} beschleunigte, an sich langsame Autoxydation von Ameisensäure und einigen anderen Substanzen durch Zugabe geringer Mengen Thioglykolsäure einen starken Impuls erfährt, liegen bereits von Szent-Györgyi[1]) vor. Diese Verhältnisse sind hier genauer messend untersucht worden. Sie liegen ganz ähnlich, wie sie für die Dioxymaleinsäure festgestellt worden sind. Der Einfluß geht proportional der Menge des Zusatzes und macht sich erst von einer gewissen Anfangskonzentration der Thioglykolsäure an bemerkbar. Hier, wo die Autoxydation der Thiosäure selbst kein CO_2 liefert, läßt sich die erhöhte O_2-Aufnahme als der Oxydation der Ameisensäure zufallend durch das gleichzeitig erzeugte Kohlendioxyd kontrollieren.

In dem kombinierten Ansatz A_{II} (Tab. 66) sind rund 700 cmm O_2 mehr aufgenommen, als von der gleichen Menge Thioglykolsäure allein (A_{III}) [siehe dazu Fig. 14]; es sind 1350 cmm CO_2 entstanden. Die Oxydation der Ameisensäure verlangt den Wert 2 für den Quotienten $\frac{CO_2}{O_2}$. In der Reihe C ist dieses Verhältnis durch die ganze Beobachtungszeit hindurch gewahrt. Nicht dagegen in B, wo $\frac{CO_2}{O_2}$ beträchtlich niedriger als 2 bleibt. Hier muß nach anfänglicher Verzögerung der O_2-Aufnahme in B_{II} gegenüber B_{III} auch im umgekehrten Sinn die Thioglykolsäure durch die Ameisensäure eine geringfügige Autoxydations-Beschleunigung erfahren. Dem gemessenen CO_2 von 2500 cmm entsprechen 1250 cmm O_2, die von der Ameisensäure verbraucht sind. So bleiben für Thioglykolsäure 10000 cmm, im ameisensäurefreien Versuch 9420. Die Differenz ist nicht bedeutend.

[1]) Bio. Z. **146**, 257; **149**, 189 (1924).

Digitized by Google

2 Versuchsreihen mit 0,05 (A) und 0,20 g Thioglykolsäure (B).
Ansatz mit 5 ccm 4 m-Na-Formiat, mit 4 ccm n-Essigsäure + 8 ccm m-Acetat auf $p_H = 4{,}7$ gepuffert, überall 1 ccm $^m/_{10}$-$FeSO_4$. O_2-Äquivalent = 560 cmm. $T = 9°$. a = O_2, b = CO_2.
I Kontrollversuch mit Formiatlösung, II wie I + Thioglykolsäure, III Thioglykolsäure allein in derselben Pufferlösung.
Die Reihe C entspricht A, enthält aber nur 1 ccm $^m/_{100}$-$FeSO_4$-Lösung.

Tabelle 66.

t (Min.)	A						B						C					
	I		II		III		I		II		III		I		II		III	
	a	b	a	b	a	b	a	b	a	b	a	b	a	b	a	b	a	b
5	—	—	765	50	810	20	—	—	1570	100	2020	20	—	—	222	—	263	31
10	—	—	1220	130	1220	60	—	—	2500	160	3300	50	—	—	290	—	340	15
15	—	—	1650	280	1520	60	—	—	3750	350	4650	—	—	—	520	40	515	25
30	—	—	2400	660	1980	90	—	—	6300	740	6600	—	—	—	880	140	845	55
45	—	—	2800	900	2220	100	—	—	8200	1250	7650	—	—	—	1250	285	1110	70
60	83	17	3020	1050	2360	100	115	40	9260	1630	8150	—	17	8	1450	360	1280	80
90	—	—	3200	1180	2500	130	—	—	10400	2100	8800	—	—	—	1920	560	1600	100
120	140	74	3300	1270	2590	130	183	98	10850	2350	9100	—	37	14	2220	670	1840	90
150	—	—	3350	1310	2640	150	—	—	11100	2500	9300	—	—	—	2460	800	2000	90
180	200	134	3400	1350	2680	150	240	145	11300	2550	9420	—	67	39	2650	900	2090	60

Die geringen Mengen CO_2 in den Versuchen ohne Ameisensäure (III) stammen vom Acetat.

Digitized by Google

Das System Thioglykolsäure–Milchsäure.

Die beiden Säuren beeinflussen sich in der durch zweiwertiges Eisen beschleunigten Autoxydation mehr als dies bei der Ameisensäure der Fall war.

3 Parallelversuche.

I. 5 ccm 4 n-Na-Lactatlösung, mit $^m/_1$-Acetatpuffer auf $p_H = 4{,}7$ gebracht, dazu 1 ccm $^m/_{10}$-$FeSO_4$-Lösung, Gesamtvolumen 20 ccm.
II. Wie I, dazu 0,05 g Thioglykolsäure.
III. Wie II, jedoch ohne Lactat.
$T = 9°$. Fe^{II}-Äquivalent = 560 cmm O_2. a = O_2, b = CO_2.

Tabelle 67.

t (Min.)	I		II		III	
	a	b	a	b	a	b
5	390	10	560	15	870	40
10	570	30	970	45	1325	75
15	760	60	1470	95	1710	80
30	940	110	2300	120	2180	140
45	1020	110	3100	200	2420	130
60	1060	115	3750	310	2550	140
90	1090	120	4450	400	2720	170
120	1105	130	4850	450	2840	210
150	1110	135	5050	500	2870	190
180	1110	135	5150	500	2900	200

Der kombinierte Ansatz (II) bleibt hier, wie auch im Fall der Ameisensäure, zu Anfang hinter dem Leerversuch mit Thioglykolsäure allein zurück, überholt ihn jedoch bald und erreicht eine O_2-Aufnahme, durch die mindestens die doppelte Menge Milchsäure als im Ansatz ohne Thioglykolsäure oxydiert wird.

Weinsäure–Thioglykolsäure.

Bei der viel größeren Autoxydationsgeschwindigkeit, die Weinsäure gegenüber Ameisensäure und Milchsäure besitzt, genügt ein kleiner Zusatz von Thioglykolsäure, um eine merkbare Beschleunigung hervorzurufen.

Digitized by Google

Wir geben einen Versuch wieder mit 5 ccm m-Weinsäure, 1,25 ccm 5n-NaOH und 12 ccm m-Acetat, dem 1 ccm $^{m}/_{20}$-$FeSO_4$-Lösung zugesetzt wurde. Volumen 20 ccm. $p_H = 4{,}9$. $T = 9°$. Fe^{II}-Äquivalent = 280 cmm O_2.

I dieser Ansatz zum Vergleich. II gleich I + 5 mg Thioglykolsäure. III gleich II, jedoch ohne Tartrat. a = O_2, b = CO_2.

Tabelle 68.

t (Min.)	I		II		III	
	a	b	a	b	a	b
2	175	0	160	0	75	8
4	290	0	230	10	94	10
8	415	75	345	45	112	3
16	565	225	545	145	160	34
30	705	365	845	340	206	30
45	750	415	1020	475	263	36
60	780	440	1110	550	290	20
90	790	450	1240	655	340	55
120	795	455	1320	715	355	60
150	805	465	1380	770	365	45
180	815	465	1440	810	395	55

In II ist beim Abschluß des Versuchs noch Thioglykolsäure und Fe^{II} enthalten; man sieht auch aus dem Umsatzintervall, daß die Reaktion noch nicht zu Ende ist.

Die Autoxydation von unterphosphoriger Säure bei Gegenwart von Eisen und Thioglykolsäure.

Thioglykolsäure wirkt auf die Autoxydation der unterphosphorigen Säure bei Gegenwart von Fe^{II} stark beschleunigend ein und gestaltet den Vorgang zu einer echten Katalyse. Die Wirkung ist sehr ähnlich derjenigen von Dioxymaleinsäure. In den hier üblichen Ansätzen genügt bereits 1 mg Thiosäure.

Wir haben in der bei den meisten früher beschriebenen Versuchen benutzten Hypophosphit-Lösung mit $p_H = 4{,}9$ die beiden Stufen des Eisens in Kombination mit jeder der beiden geschwefelten Säuren ($COOH.CH_2.SH$ und $COOH.CH_2.S.S.CH_2.COOH$) unter Sauerstoff untersucht

Digitized by Google

und sind zu recht klaren Ergebnissen gekommen. Von den ausgeführten Versuchen geben wir nur eine gleichzeitig laufende Reihe von Ansätzen wieder, in der alle Möglichkeiten enthalten sind; die Besprechung folgt nach.

Grundansatz wie auf S. 183 und 185. Gesamtvolumen 21 ccm. $T = 9°$. $p_H = 4{,}9$. Thioglykolsäure bzw. Dithioglykolsäure je 1 mg.

Zu je 1 ccm $^m/_{100}$-	I	II	III	IV	V
	$FeSO_4$	$FeSO_4$ + Thiogl.	Fe^{III}-Alaun + Thiogl.	$FeSO_4$ + Dithiogl.	Fe^{III}-Alaun + Dithiogl.

Tabelle 69.

t (Min.)	I	II	III	IV	V
2	310	560	410	315	142
4	340	635	460	405	151
8	350	665	495	450	161
16	355	750	530	540	170
30	415	920	630	680	190
45	430	1070	730	805	220
60	440	1210	840	870	285
90	480	1490	1030	1085	415
120	525	1720	1260	1290	550
150	610	1915	1400	1410	660
180	695	2040	1610	1590	835

Die graphische Darstellung (Fig. 15) gewährt einen guten Überblick über die Verhältnisse. I zeigt den bekannten „Primäreffekt“ im System Fe^{II}-Hypophosphit-Sauerstoff und die langsame Katalyse, die ihm folgt. In II ($FeSO_4$ + Thiosäure) ist die Anfangsaktivierung weitaus am größten; erst nach etwa 2 Stunden geht die induzierte Reaktion in eine katalytisch beschleunigte über. Der Reaktionsverlauf in III (Fe^{III} + Thiogl.) und IV (Fe^{II} + Dithiogl.) ist gleichartig. Man wird daraus schließen dürfen, daß in den beiden Ansätzen von Anfang an dasselbe Gleichgewicht zwischen Eisen und Thioverbindung: Fe^{III} + Thiogl. $\rightleftarrows$ Fe^{II} + Dithiogl. sich eingestellt hat. Aus der bedeutenden Anfangs-Aktivierung geht hervor, daß dieses Gleichgewicht stark auf der Fe^{II}-Seite liegt. Der Primäreffekt hält etwa die Mitte zwischen I und II; seine Verstärkung gegenüber dem einfachen System I ist auf die

Digitized by Google

im Gleichgewicht noch vorhandene Thiosäure zurückzuführen, In V (Fe^{III} + Dithiogl.) erfolgt die O_2-Aufnahme zu Anfang sehr langsam. Aus der Tatsache, daß hier die Reaktion allmählich sich dem Verlauf der Ansätze II, III und IV, also dem der katalytischen mit pro Zeiteinheit ungefähr

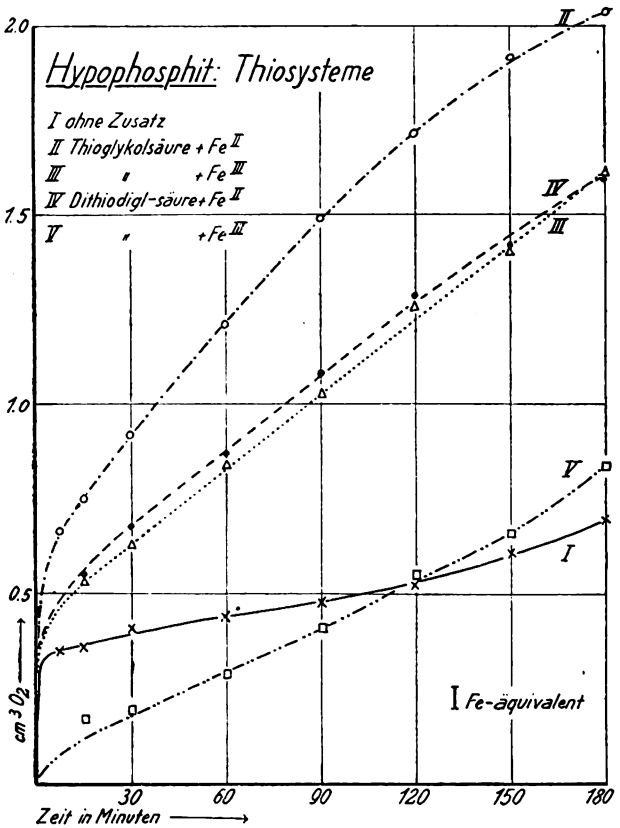


Fig. 15.

gleicher O_2-Aufnahme nähert, ist zu entnehmen, daß sich auch hier das obige Gleichgewicht zwischen Eisen und Thioverbindung herausbildet.

Daß ein Thioglykolsäure-Fe^{II}-Komplex die starke Aktivierung bewirkt, wird dadurch wahrscheinlich, daß der Sauerstoffverbrauch bei gegebener Eisenmenge in ganz ähn-

Digitized by Google

licher Weise von der Thiosäure-Konzentration abhängig ist, wie dies früher bei der Dioxymaleinsäure beobachtet wurde. Diese Abhängigkeit geht aus dem Kurvenbild (Fig. 16) hervor.

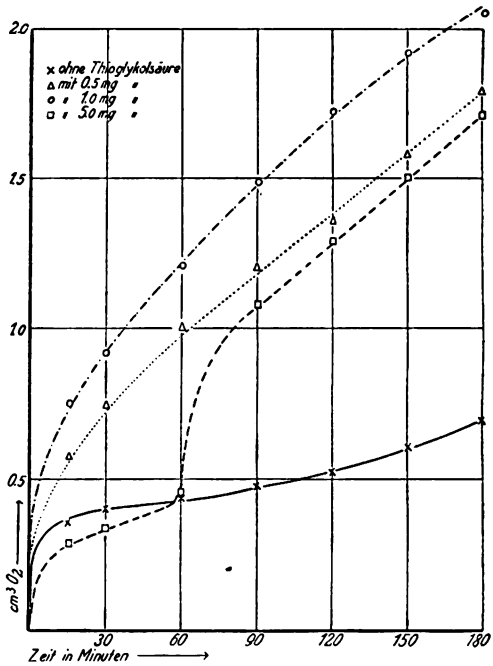


Fig. 16. Hypophosphit: Wechselnde Mengen von Thioglykolsäure als Zusatz.

Auf 1 ccm $^{m}/_{100}$-$FeSO_4$ (= 0,56 mg Fe, rund 10^{-5} Atom) kommen 0,5 ($0{,}5.10^{-5}$ M), 1 (10^{-5} M), 5 (5.10^{-5} M) mg Thioglykolsäure. Beim Verhältnis 1:1 ist die Aktivierung am stärksten, schwächer bei der halben Thiosäure-Konzentration, aber am schwächsten dann, wenn 5 Mol Thiosäure auf 1 At. Fe kommen. Die rapide O_2-Aufnahme, die in diesem Ansatz nach der ersten Stunde anhebt und die den Verlauf der Umsatzkurve dem der beiden anderen Versuche nähert, ist nicht eine Zufallsbeobachtung, sondern sie wurde auch bei der Wiederholung des Versuchs festgestellt. Es sieht so aus, als ob das Eisen durch die höhere Thioglykolsäure-

Digitized by Google

Konzentration so fest komplex gebunden sei, daß die für die Autoxydation notwendige Einlagerung der unterphosphorigen Säure nicht erfolgen kann. Erst wenn der Überschuß zur Dithioverbindung dehydriert und so das günstige Konzentrationsverhältnis der Komponenten hergestellt ist, setzt schlagartig, ähnlich wie in den beiden parallel laufenden Ansätzen schon von Anfang an, die erhöhte O_2-Aufnahme ein.

Das kombinierte System Brenztraubensäure–Hypophosphit.

Die Autoxydation von unterphosphoriger Säure in Gegenwart von Eisen wird durch Brenztraubensäure, wie schon auf S. 196 erwähnt, nicht beschleunigt. Untersucht man die Reaktion in Gegenwart von etwas größeren Mengen Brenztraubensäure, so beobachtet man auffallenderweise eine außerordentliche Beschleunigung der Autoxydation der Brenztraubensäure und zwar in Gegenwart von sehr wenig Eisen. Der Reaktionsverlauf zeigt den Charakter einer Katalyse. So kann also anscheinend auch durch einen Eisen-Hypophosphit-Komplex gegenüber geeignetem Substrat eine sehr nachhaltige Sauerstoff-Aktivierung bewirkt werden.

3 Parallelversuche. I. 5 ccm m-NaH_2PO_2, 4 ccm n-Essigsäure + 8 ccm m-Acetat, 1 ccm $^m/_{100}$-$FeSO_4$, mit H_2O auf 20 ccm.

II wie I + 50 mg Brenztraubensäure. III wie II, aber ohne Hypophosphit. $p_H = 4{,}6$, $T = 9°$, Sauerstoff.

Tabelle 69a.

t (Min.)	I	II		III	
	O_2	O_2	CO_2	O_2	CO_2
4	380	360	50	—	—
16	440	520	185	—	—
30	505	690	215	—	—
60	540	1030	585	—	—
90	615	1320	820	—	—
120	650	1700	1120	—	—
150	695	2080	1460	—	—
180	745	2450	1755	94	36

Digitized by Google

Die durch Eisen beschleunigte Autoxydation mehrfach ungesättigter Kohlenstoffverbindungen.

Die bisher auf ihre Autoxydationsfähigkeit geprüften Stoffe waren fast ohne Ausnahme solche, bei denen der oxydative Eingriff in einer Wegnahme von Wasserstoff, in einer Dehydrierung besteht. Eine andersartige Wirkungsweise des molekularen Sauerstoffs besteht darin, daß er sich an ungesättigte Systeme anlagert, Peroxyde — nach Engler sog. „Moloxyde" — bildet, die sich dann in verschiedener Weise und Richtung weiter verändern oder umsetzen können. Hierher gehört die ungesättigte Gruppe C=O in den Aldehyden, über deren Reaktionsweise gegenüber dem Sauerstoff man ziemlich genau unterrichtet ist. Weniger weiß man, vom chemischen Standpunkt aus, über die Autoxydation der Kohlenstoff-Doppelbindung, die sich, besonders mehrfach im Molekül vertreten, der direkten Aufnahme des Sauerstoffmoleküls geneigt erweist. Ein allgemein bekanntes praktisches Beispiel für diesen Vorgang haben wir im „Trocknen" der stark ungesättigten Öle, vor allem des Leinöls. Daß Schwermetalle die Autoxydation des Leinöls beschleunigen, weiß man aus der technischen Handhabung der Firnisse. Den katalytischen Einfluß von *Eisen* haben zuerst Thunberg[1]) und dann Warburg[2]) an chemisch dem Leinöl nahestehenden Stoffen, am *Lecithin* und an der *Linolensäure* genauer untersucht. Die beiden Autoren finden, daß nicht nur Fe^{II}, sondern auch Fe^{III} — wenigstens beim Lecithin — wirksam sind, Warburg hat bei Anwendung verhältnismäßig hoher Eisenmengen einen ausgesprochen katalytischen Verlauf der Reaktion gefunden, die dann zum Abschluß kommt, wenn von den 3 Doppelbindungen 2 die je einem Mol O_2 entsprechende Menge Sauerstoff aufgenommen haben.

O. Meyerhof[3]) hat dann weiter festgestellt, daß die Autoxydation von Lecithin und Linolensäure bei Gegenwart

---

[1]) Skand. Arch. f. Phys. **24**, 90 (1910).

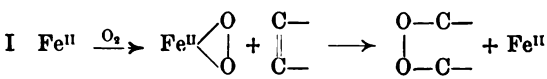
[2]) H. **92**, 231 (1914).

[3]) Pflügers Arch. ges. Phys. **199**, 531 (1923), siehe auch **179**, 432 (1918).

Digitized by Google

von Thioglykolsäure ebenfalls beschleunigt wird, daß bei deren Übergang in Dithio-glykolsäure $2\,R{-}SH \rightarrow R{-}S.S{-}R$ 5 – 10 Äquivalente mehr Sauerstoff als dieser Prozeß bedarf, aufgenommen und an jene ungesättigten Stoffe weitergegeben werden. Ist gleichzeitig Eisen vorhanden, so wird die Autoxydation weiter beschleunigt. Mit der Überführung von —SH in —S—S— soll sie jedoch ihren Abschluß finden. Es geht aus der Abhandlung von Meyerhof nicht hervor, ob er das System Thioglykolsäure–Lecithin für sich allein, ohne Schwermetall, für wirksam ansieht. Unsere Beobachtungen sprechen dafür, daß dies nicht der Fall ist, denn die beiden gemeinsam genannten Stoffe nehmen unter Bedingungen, unter denen sie bei Gegenwart geringer Mengen von Eisen sehr nachhaltig und rasch Sauerstoff verbrauchen, für sich allein nur sehr langsam dieses Gas auf.

Wir wollen mit der Untersuchung dieses Teiles des Gesamtgebiets der durch Eisen beschleunigten Autoxydation mehrere Fragen prüfen. Wenn es richtig ist, daß zweiwertiges Eisen imstande ist, auf dem Weg der Katalyse in häufiger Wiederholung Sauerstoffmoleküle an die Kohlenstoff-Doppelbindung zu übertragen, so muß Fe^{II} nach dem Schema I



dauernd regeneriert werden, d. h. Fe^{II} muß in extrem peroxydischer Umgebung existenzfähig sein. Nach den Angaben von Thunberg und Warburg ist auch Fe^{III} dem Lecithin gegenüber wirksam, wenn auch schwächer als Fe^{II}. Wenn nicht nachzuweisen ist, daß Fe^{III} durch Lecithin reduziert werden kann — worüber keine Anhaltspunkte vorliegen —, so tritt auch das 3 wertige Eisen als Sauerstoffüberträger hervor.

Die Entscheidung darüber, ob der uns unwahrscheinlich erscheinende Reaktionsverlauf nach Schema I zu Recht besteht oder nicht, oder genauer gesagt, ob sich in ihm die Reaktionsweise von Linolensäure und ähnlichen Ver-

Digitized by Google

bindungen mit Sauerstoff erschöpfend ausdrückt, hängt von einer abschließenden Untersuchung der Reaktionsprodukte ab, die unserer Meinung nach noch nicht durchgeführt ist. v. Szent-Györgyi[1]) glaubt, es komme zur Bildung eines Äthylenoxyd-Derivates als Endprodukt, aber wir können seine Experimente nicht als entscheidend anerkennen.

Dagegen weisen die Untersuchungen von S. Coffey[2]), der die Autoxydation ohne Eisen studiert hat, daraufhin, daß die allgemein angenommenen Peroxyde, die wohl zuerst entstehen, nicht die stabilen Produkte des Prozesses sind.

Wenn wir unser ziemlich reichhaltiges Meßmaterial über die Autoxydation mehrfach ungesättigter Verbindungen hier mitteilen, ohne etwas Bestimmtes über den chemischen Verlauf der Reaktion aussagen zu können, so geschieht es deshalb, weil sich eine sehr große Übereinstimmung mit den Ergebnissen der vorhergehenden Abschnitte herausgebildet hat, so daß wir, vorerst noch unter allem Vorbehalt, vermuten, daß hier kein abseits stehendes Reaktionssystem anzunehmen ist. Wir glauben vielmehr, daß sich, wahrscheinlich über ein primäres organisches Peroxyd, Zwischenprodukte bilden, die 3-wertiges Eisen zu reduzieren und damit die wirksame Stufe des Metalls wieder herzustellen vermögen.

Über die Wirkungsweise des 3-wertigen Eisens möchten wir uns vorerst nicht äußern. Während bei den Versuchen von Meyerhof die beschleunigende Wirkung der Thioglykolsäure mit deren Dehydrierung zur Dithiosäure zu Ende geht, gewinnt der Prozeß bei gleichzeitiger Gegenwart geringer Eisenmengen den Charakter einer gleichmäßig weitergehenden Katalyse. Mit $^1/_2$ mg Eisen und der doppelten Menge Thioglykolsäure kommen wir zu recht erheblichen Sauerstoffaufnahmen. Ebenso stark wirksam und ebenfalls einer fortlaufenden Katalyse fähig erweisen sich geringe Zusätze von Dioxymaleinsäure (1 mg) und Dioxy-

[1]) Bio. Z. **146**, 245 (1924).

[2]) J. chem. Soc. **119**, 1152, 1306, 1408 (1921).

Digitized by Google

weinsäure. Offenbar bleibt in diesem Autoxydationssystem der organische Katalysator in gleicher Weise vor der oxydativen Zerstörung geschützt, wie dies früher bei der unterphosphorigen Säure der Fall war. Die beiden Systeme, außer der Linolensäure auch das des Lecithins und der Leinölsäure, verhalten sich vollkommen gleichartig. Denselben Schutz wie die Dioxyweinsäure findet wohl auch die Thioglykolsäure in der Kombination mit Eisen und den erwähnten ungesättigten Verbindungen.

Die Eisenwirkung bei der Autoxydation der Linolensäure.

Die *Darstellung der Linolensäure* geschah im wesentlichen nach den Angaben von Erdmann und Bedford.[1]) 200 g frisches holl. Leinöl wurden mit einer Lösung von 70 g Ätzkali in 300 ccm Methylalkohol am absteigenden Kühler gekocht. Nachdem der Alkohol verdampft war, versetzte man den Rückstand mit einem Überschuß von 20-proc. Schwefelsäure, ätherte aus usw. Das Hexabromid ist schwierig zu filtrieren. Man saugt unter geringem Unterdruck die Hauptmenge der Mutterlauge ab, bringt die klebrige Masse in einen Rundkolben und erhitzt unter dauerndem Rühren mit einem unten verbreiterten Glasstab mit 150 ccm Essigester — bei 50 g Einsatz — zum Sieden, bis die Schmieren herausgelöst sind und das Hexabromid sich in gut krystallisierter Form abgesetzt hat. Nach dem Erkalten wird abgesaugt. Schmelzp. 178°. Ausbeute wie bei E. u. B. — Zur Entbromung suspendiert man 25 g des schneeweißen, fein gepulverten Hexabromids in 250 ccm Weingeist und fügt unter Erwärmen auf dem Wasserbad 50 g Zinkstaub unter gutem Umschütteln zu. Wenn die Reaktion heftig zu werden beginnt, kühlt man kurz in kaltem Wasser und kocht schließlich noch eine Stunde lang am Rückflußkühler. Auf der Nutsche absaugen, zweimal mit etwas Alkohol nachwaschen, die erkaltete alkoholische Lösung in 200 ccm 20-proc. Schwefelsäure, die sich in einem Scheidetrichter befindet, eintragen, zweimal ausäthern. Zur alkoholhaltigen Ätherlösung fügt man, um gebildeten Ester zu verseifen, 5 g Ätzkali, in 25 ccm Methylalkohol gelöst, dampft Äther und Alkohol ab und isoliert schließlich die Linolensäure nach dem Ansäuern mit Äther. Siedep. 197° bei 4 mm. Ausbeute quantitativ.

---

[1]) Ber. **42**, 1330 (1909).

Digitized by Google

Vergleich zwischen Fe^{II} und Fe^{III}.

Es wurde 1 g frisch destillierte Linolensäure mit 100 ccm Wasser zu einer feinen Emulsion aufgeschüttelt und davon wurden je 10 ccm für den einzelnen Versuch verwendet. Da gleichartige Versuche gute Übereinstimmung bei der Autoxydation zeigten, dürfen wir annehmen, daß in diesen heterogenen Systemen gleiche Mengen der Säure zur Reaktion kamen.

Der normale Ansatz bestand aus 10 ccm der Emulsion, 3,5 ccm n-Essigsäure und 6,5 ccm m-Acetat. Dazu kamen: I 1 ccm $^m/_{100}$-$FeSO_4$, II 1 ccm $^m/_{100}$-Eisen-NH_4-Alaun. $p_H = 4{,}6$. $T = 20^0$. Sauerstoff. Fe^{II}-Äquivalent = 56 cmm O_2.

Tabelle 70.

t (Min.)	I		II
	a	b	a
5	116	—	—
10	250	15	—
15	266	11	—
30	290	15	31
60	400	40	54
90	500	45	84
120	570	50	107
180	765	35	153
330	1250	70	330

Ohne Eisenzusatz war nach 5 Stunden eine O_2-Aufnahme von höchstens 30 cmm festzustellen.

Einfluß von Dioxymaleinsäure, Dioxyweinsäure und Thioglykolsäure.

1. Zum normalen Ansatz I mit 1 ccm $^m/_{100}$-$FeSO_4$ wurden in einer parallelen Versuchsreihe 1 mg Dioxymaleinsäure (A), 1,2 mg Dioxyweinsäure (B) und 1 mg Thioglykolsäure (C) ($1^1/_2$ faches Äquivalent gegenüber den beiden Dicarbonsäuren) hinzugefügt. Neben den kombinierten Ansätzen lief jeweils der Versuch ohne Linolensäure (A_0, B_0, C_0).

Digitized by Google

Tabelle 71.

t (Min.)	A		A_0	B		B_0	C		C_0
	a	b	a	a	b	a	a	b	a
5	250	60	67	290	0	38	207	24	33
10	375	110	84	420	0	47	375	45	50
15	455	105	100	530	0	47	490	60	66
30	665	225	117	750	15	56	610	55	75
60	1020	255	143	1060	0	84	780	75	95
90	1360	290	151	1320	0	94	920	80	108
120	1660	320	168	1570	30	113	1090	85	141
180	2220	400	176	2030	130	113	1370	90	158

2. Wie 1. unter Zusatz von 5 mg Dioxymaleinsäure (D), 6 mg Dioxyweinsäure (E), 5 mg Thioglykolsäure (F).

Tabelle 72.

t (Min.)	D		D_0		E		E_0	F		F_0	
	a	b	a	b	a	b	a	a	b	a	b
5	555	245	250	155	320	0	47	845	55	7	0
10	715	320	357	272	465	5	56	965	70	23	0
15	865	385	450	375	595	40	75	1050	95	54	12
30	1045	440	515	450	750	55	122	1295	135	77	10
60	1270	515	540	502	995	75	170	1560	120	123	23
90	1520	575	550	522	1280	60	178	1880	130	153	19
120	1745	585	555	536	1560	50	188	2200	120	184	17
180	1960	620	—	—	1840	40	200	2540	140	—	—
240	2460	660	580	580	2450	60	—	3270	190	300	40

Die Ergebnisse aus den Tabb. 71 und 72 sind in den Figg. 17 und 18 zur Anschauung gebracht.

Die Steigerung des Zusatzes an den beiden Dicarbonsäuren auf das 5fache hat kaum eine Steigerung des Umsatzes zur Folge, ein Hinweis darauf, daß das Eisen mit einer kleinen Menge auskommt, die vor der Oxydation geschützt,

Digitized by Google

des Ersatzes nicht bedarf. Die Thioglykolsäure fällt ein wenig aus dem Rahmen heraus. Es sei daran erinnert, daß bei der Autoxydation der unterphosphorigen Säure im kom-

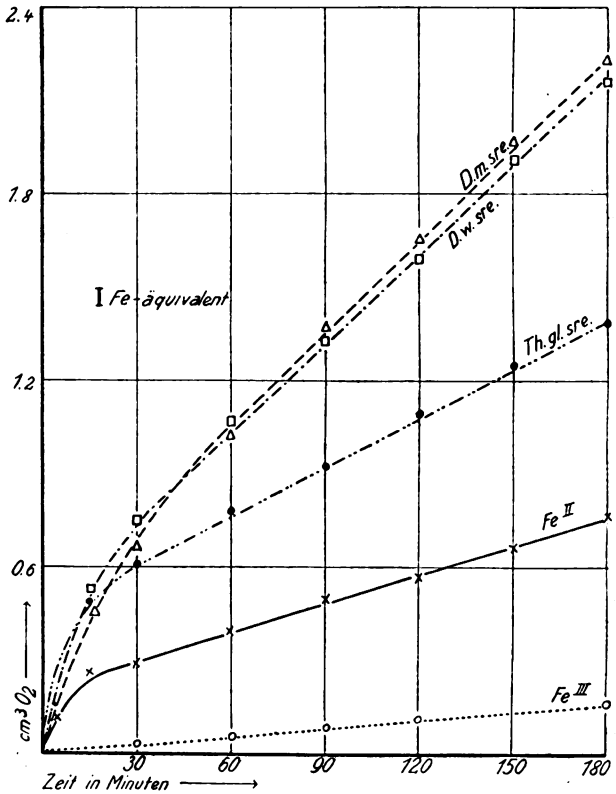


Fig. 17. Linolensäure: Wirkung von Dioxymaleinsäure, Dioxyweinsäure und Thioglykolsäure (1, 1,2 und 1 mg).

binierten System (S. 193) der absolute Umsatz mit 5 mg Dioxymaleinsäure kleiner war als der mit 1 mg.

Das entwickelte CO_2 stammt zum guten Teil aus dem Acetatpuffer, der stets Mengen von der Ordnung der Versuche B_0, C_0, F_0 liefert. Trotz des Schwankens der Werte kann man aus B nud auch aus E ersehen, daß Dioxywein-

Digitized by Google

säure nicht weiter oxydiert wird. Entstünde Oxalsäure, so müßte die katalytische Wirkung zum Stillstand kommen; würden Mesoxalsäure und CO_2 entstehen, so wäre dies auch

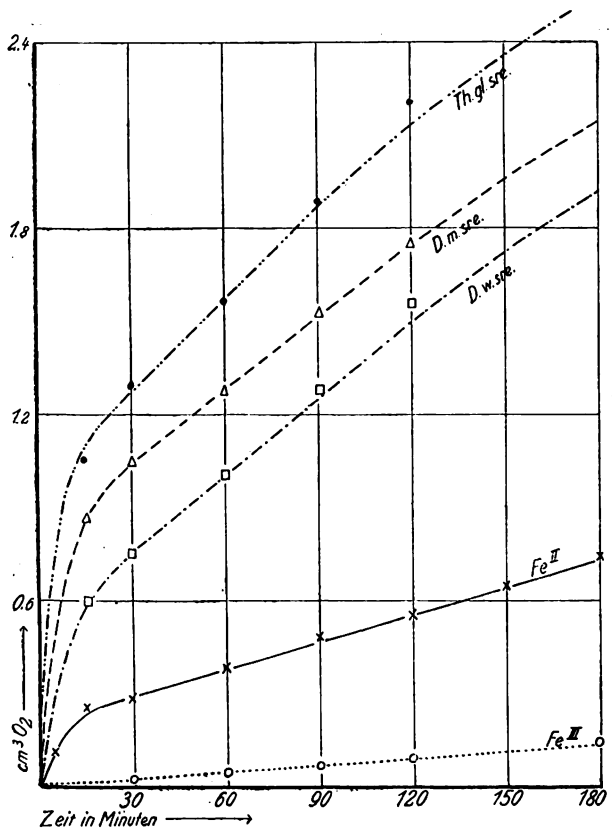


Fig. 18. Linolensäure: Wirkung von Dioxymaleinsäure, Dioxyweinsäure und Thioglykolsäure (5, 6,2 und 5 mg).

zu erwarten. Aus 5 mg Dioxyweinsäure sollten so 625 cmm, aus 1 mg 125 cmm CO_2 hervorgehen. Die leichter angreifbare Dioxymaleinsäure dagegen wird, wie Versuch D zeigt, in bedeutendem Umfang und zwar z. T. unter CO_2-Abspaltung oxydiert.

Digitized by Google

Lecithin.

Das benutzte Präparat war Lecith. puriss. ex ovo Merck. Die Bestimmung der C-Doppelbindungen nach Hanuš ergab für 1,0 g einen Jodverbrauch von 46,2 ccm $^{n}/_{10}$. Unter der Annahme, daß eine Doppelbindung 1 Mol O_2 addiert, reicht 1 g Lecithin für 51,8 ccm Sauerstoff aus. Dies nur um zu zeigen, daß bei den folgenden Versuchen das Substrat in ausreichendem Überschuß vorhanden ist.

Die Lecithin-Emulsion stellte man in bekannter Weise her, indem die Lösung von 1 g in 5 ccm Alkohol in 95 ccm Wasser eingegossen wurde. Benutzt wurden jeweils 10 ccm der gegenüber der Linolensäure recht homogenen Emulsion.

Vergleich von Fe^{II} und Fe^{III}.

Je 10 ccm Emulsion mit 3,5 ccm n-Essigsäure + 6,5 ccm m-Acetat auf $p_H = 4{,}6$ gebracht.

Dazu: I 1 ccm $^{m}/_{100}$-$FeSO_4$. II 1 ccm $^{m}/_{100}$-Fe^{III}-NH_4-sulfat. III je 1 ccm der beiden Eisensalz-Lösungen. $T = 20°$. Eisenäquivalent = 56 cmm O_2.

Ein nebenhergehender Versuch ohne Eisen hatte nach 5 Stunden höchstens 30 cmm O_2 aufgenommen.

Tabelle 73.

t (Min.)	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX
5	50	8	131	315	500	84	75	240	100
10	100	15	235	530	765	115	158	260	122
15	207	23	320	620	940	130	250	305	153
30	325	31	395	795	1210	200	580	565	200
45	390	46	—	930	1355	475	665	650	250
60	450	69	565	1050	1390	775	725	730	290
90	550	107	715	1370	1455	1250	930	920	350
120	665	153	885	1560	1530	1680	1135	1070	400
180	1000	360	1275	2000	2020	1980	1340	1500	—
240	1290	595	—	2380	(n. 270′)	(150′)	(150′)	1880	—
300	1660	950	—	2620	2120	—	—	2250	655
360	1960	1350	—	—	—	—	—	—	—
420	2240	1620	—	—	—	—	—	—	—
480	2490	1930	—	—	—	—	—	—	—

Digitized by Google

Der Ansatz I (mit Fe^{II}) zeigt im ganzen den Verlauf einer gleichförmig katalysierten Reaktion, in der Stunde werden im Durchschnitt 300 cmm O_2 aufgenommen. In II ist deutlich eine Induktion wahrzunehmen. Man sieht, daß die Reaktion erst nach und nach in Gang kommt, daß also wohl keine primäre Fe^{III}-Wirkung vorliegt. Aber nach etwa 3 Stunden hat sich in II der gleiche Zustand herausgebildet wie in I, der Umsatz ist von der gleichen Größenordnung. In III ist sehr deutlich zu erkennen, wie sich die Reaktionen I und II addieren.

Die in die gleiche Tabelle aufgenommenen Versuchsreihen IV—IX bringen die Wirkung des kombinierten Systems unter Zusatz der drei organischen Katalysatoren zur Darstellung.

Es enthalten: 1 mg 5 mg
IV und V Dioxymaleinsäure,
VI und VII Dioxyweinsäure,
VIII und IX Thioglykolsäure.

In erstaunlicher Deutlichkeit tritt hier die Überlegenheit der niederen Konzentrationen hervor. Zwar ist in den ersten Zeiten die O_2-Aufnahme in dem 5 mg-Versuch (V) größer als in IV. Dies rührt von der leichten Oxydierbarkeit der Dioxymaleinsäure her. Aber schon nach 2 Stunden ist der 1 mg-Versuch auf der gleichen Höhe, um dann bald die Oberhand zu gewinnen.

Noch stärker äußert sich der Unterschied zwischen VI und VII bei der Dioxyweinsäure, und geradezu auffallend ist das Versagen des Ansatzes mit 5 mg Thioglykolsäure (IX) gegenüber demjenigen mit 1 mg (VIII).

Leinölsäure.

Zum Schluß werden noch einige Messungen von der Autoxydation der rohen Leinölsäure gegeben, nicht weil sie Neues bringen, sondern als weitere experimentelle Bestätigung der mitgeteilten Beobachtungen.

Digitized by Google

Die Leinölsäure — das Säuregemisch aus verseiftem Leinöl — war ein Präparat von Kahlbaum, von dem 1 g eine 124,5 ccm $^n/_{10}$-entsprechende Menge Bromjod nach Hanuš aufnahm. Die Emulsion wurde in gleicher Weise wie beim Lecithin bereitet.

Die Ansätze entsprechen genau denen des Lecithins, die dort mit I, II, IV, VI und VIII bezeichnet sind und unterrichten demgemäß über die Wirkung von Fe^{II} und Fe^{III} (I und II) und dann über die katalytische Wirkung, die 1 mg Dioxymaleinsäure (III), 1,2 mg Dioxyweinsäure (IV) und 1 mg Thioglykolsäure (V) auf die Geschwindigkeit der Reaktion ausüben. Sie wird ungefähr gerade verdoppelt. $T = 20°$.

Tabelle 74.

t (Min.)	I	II	III	IV	V
5	150	0	250	230	140
10	250	0	355	335	260
15	280	0	430	405	385
30	350	—	540	520	560
45	375	—	655	635	655
60	425	23	730	690	675
90	465	—	865	825	780
120	550	69	960	920	825
150	620	—	1100	1030	940
180	690	84	1260	1170	1030
240	795	145	1485	1425	1200

Schlußbetrachtung.

Ebenso wie wir für die Reaktion der H_2O_2-Aktivierung durch Eisen zur Ablehnung eines aus den Komponenten primär entstehenden Peroxyds, das als Oxydationsmittel wirke, gelangt sind, glauben wir auch für die Aktivierung des molekularen Sauerstoffs die analoge Vorstellung widerlegt zu haben. Der hohe Aktivierungsgrad, wie er im besonderen gegenüber der unterphosphorigen Säure zum Ausdruck kommt, würde als Primärprodukt ein Peroxyd voraussetzen, das etwa nach der Gleichung

Digitized by Google

$$Fe_2O_4 + 2H_3PO_2 \longrightarrow 2H_3PO_3 + 2Fe^{II}$$

unterphosphorige Säure oxydieren könnte, unter Rückbildung zweiwertigen Eisens und ohne daß als Zwischenstufe Fe^{III} durchschritten würde. Denn das Oxydationsvermögen von Fe^{III} kann den festgestellten Aktivierungseffekt in keiner Weise verständlich machen.

Man würde überdies nicht leicht in der Lage sein, solche Peroxyde nach dem Schema der klassischen Valenzlehre zu formulieren, nachdem allenthalben die Voraussetzungen verloren gegangen sind, die dies am einfachsten Beispiel des Eisen-(II)-hydroxyds erlaubten. Denn wir treffen die Erscheinung der O_2-Aktivierung auch da an, wo bei erheblicher Acidität der Lösung jenes Reaktionssystem als hydrolytische Komponente nicht mehr angenommen werden kann, vor allem aber tritt die Wirkung des Eisens da am stärksten hervor, wo es komplex eingekleidet ist, wo die Annahme eines intermediären Peroxydes und seine Formulierung auf besonders große Schwierigkeiten stößt.

Versucht man diese Schwierigkeiten dadurch zu überbrücken, daß man einem solchen Peroxyd des komplex gebundenen zweiwertigen Eisens die durch unsere Versuche geforderte Fähigkeit zuschreibt, unter Ausübung starker Oxydationswirkung wieder zu komplexem Fe^{II} zu werden (das sich erneut mit Sauerstoff aufladen kann), dann nähert man sich der Auffassung, mit der wir die ganz gleichartigen Verhältnisse der H_2O_2-Aktivierung durch Fe^{II} zu erklären versucht haben, nämlich, „daß Fe^{II} durch Komplexbildung mit dem Substrat vor der Oxydation zu Fe^{III} eine Zeitlang geschützt bleibt, so daß es das wohl ebenfalls eingelagerte Hydroperoxyd zur Oxydation des Substrats aktivieren kann".

Daß Fe^{II} vermöge seiner Bindung im Komplex vor dem raschen Übergang in Fe^{III} durch Oxydation mit H_2O_2 wie auch mit O_2 geschützt wird, darf wohl als sicher gelten. Die Vergänglichkeit des Schutzes kann begründet sein in der Dissoziation von Fe^{II} aus dem Komplex und seiner

Digitized by Google

damit verbundenen Oxydation zu Fe^{III}, vielleicht auch in innerkomplexer Oxydation.

Der nächste, wichtigere Punkt geht um die Frage, wie der in dem Fe^{II}-Komplex eingelagerte molekulare Sauerstoff aktiviert, d. h. zu einem Oxydationsmittel wird.

Die Vertreter der Peroxyd-Theorie sind mit der Antwort schnell bei der Hand: Es ist eben das komplexe Eisenperoxyd, das die starke Wirkung äußert.

Nun beschleunigt aber das zweiwertige Eisen auch Oxydationen ohne Sauerstoff. Toda[1]) hat vor 2 Jahren im Warburgschen Institut beobachtet, daß die Dehydrierung von Cystein durch Methylenblau

$$2\,HO_2C.CH(NH_2).CH_2SH + Mb \rightarrow (HO_2C.CH(NH_2).CH_2.S^-)_2 + \text{Leuko-Mb}$$

durch Eisen beschleunigt wird und C. D. Harrison[2]) hat in einer von der Publikation des oben genannten Autors unabhängigen Untersuchung den Sachverhalt bestätigt und an der Thioglykolsäure erweitert. Im hiesigen Laboratorium sind weitere Feststellungen solcher Art gemacht worden. Wenn Fe^{II} aber Dehydrierungsvorgänge beschleunigt, denen der Farbstoff als Wasserstoffacceptor dient, dann ist nicht einzusehen, warum der molekulare Sauerstoff nicht in gleicher Weise als Acceptor von ihm verwendet werden soll, ebenso wie dies auch für das Hydroperoxyd zu gelten hätte.

Betrachtet man den Sauerstoff in diesem Sinne als Wasserstoffacceptor, dann ist als primäres Produkt seiner Hydrierung, worauf fest bestanden werden muß, *Hydroperoxyd* zu erwarten. Sein Nachweis ist bei Gegenwart von Eisen in keinem Fall gelungen. Aber überall, wo wir H_2O_2 suchten, waren die Bedingungen solche, daß sein Nachweis der Natur der Verhältnisse nach nicht möglich war. Das vorhandene Eisen aktiviert Hydroperoxyd ungleich rascher als elementaren Sauerstoff und so kommt

---

[1]) Bio. Z. 172, 34 (1926).

[2]) Biochem. J. 21, 335 (1927).

Digitized by Google

es, daß H_2O_2, einer Autoxydations-Lösung, die Eisen enthält, zugesetzt, sehr schnell verschwindet.

Bei den Autoxydationen in Gegenwart von Eisen ist noch niemals Hydroperoxyd aufgefunden worden, auch nicht da, wo die Annahme seines Auftretens kaum zu umgehen ist, beim Rosten des Metalls. Während der schöne Versuch Schönbeins, den M. Traube aufgeklärt hat, beim Zink eine nie versagende Demonstration darstellt, indem man nach kurzem Schütteln von wenig mit Wasser bedecktem Zinkstaub mit Luft leicht Hydroperoxyd nachweisen kann, gelingt der Versuch mit Eisenpulver auf keine Weise.[1]) Unsere Bemühungen sind vollkommen erfolglos geblieben. Aber wir haben auch festgestellt, daß dem Versuch hinzugefügtes Hydroperoxyd, selbst in größerer Menge als der gemessenen O_2-Aufnahme entsprechen würde, ungemein rasch zerstört wird. Eisen übertrifft eben alle anderen Metalle an H_2O_2-zersetzender Kraft. Man wird trotz der Mißerfolge in der Isolierung von Hydroperoxyd kein Bedenken haben, das Rosten des Eisens in der ersten Phase ebenso wie die Autoxydation des Zinks, des Kupfers und der Edelmetalle (Cyanidlaugerei) nach dem Schema

$$Fe + 2H_2O \xrightarrow{+O_2} Fe(OH)_2 + H_2O_2$$

zu formulieren.

Die Autoxydation von Hexacyano-kobalt-(II)-kalium zum komplexen Salz des dreiwertigen Metalls ist von Manchot als schönes Beispiel einer Dehydrierung erkannt worden; der aufgenommene Sauerstoff geht quantitativ in Hydroperoxyd über. Ob man diesen Vorgang aus einer Spaltung des Wassers erklärt oder auf Dehydrierung eines Aquokomplexes zurückführt, ist hier nicht von Belang. Da, wie wir fanden, auch hier Methylenblau in gleicher Weise wirkt wie Sauerstoff, halten wir dessen „Aktivierung" nicht für wahrscheinlich.

---

[1]) Die Angabe Schönbeins, daß sich bei der Autoxydation von Eisenamalgam H_2O_2 nachweisen lasse, ist noch nachzuprüfen.

Digitized by Google

Die mitgeteilten Versuche widersprechen in keinem Punkte der Vorstellung, daß als erstes Produkt der Wechselwirkung zwischen Fe^{II} und O_2 Hydroperoxyd entstehe, daß demnach die von uns in der XII. Mitteilung studierte H_2O_2-Aktivierung durch Eisen einen Bestandteil der Autoxydation bilde. In der Natur der Substrate und Reaktionsprodukte, in dem Einfluß der H·-Konzentration, in den beobachteten „Primäreffekten" drücken sich unverkennbare Parallelen aus. So wird, um ein besonders charakteristisches Beispiel zu geben, Chinon durch H_2O_2 wie durch O_2 auch bei Gegenwart von viel überschüssigem Hydrochinon zu huminartigen Produkten weiter oxydiert.

Ein besonderes Interesse scheinen uns die kombinierten Autoxydationssysteme zu bieten, in denen Substanzen, die an sich der Oxydation zugänglich sind (Dioxyweinsäure, Thioglykolsäure) in kleinen Mengen als Katalysatoren der Autoxydation dienen. Zur Diskussion sind diese verwickelten Dinge noch nicht reif. Man hat aber den Eindruck, daß auch hier eine dehydrierende Wirkung der zwischen Fe^{II} und Fe^{III} hin- und herpendelnden Eisenkomplexe die Beobachtungen besser verstehen lasse, als die Annahme eines primär gebildeten Eisenperoxydes.

Die im letzten Kapitel behandelten Autoxydationsvorgänge, die die mehrfach ungesättigten Fettsäuren betreffen, lehnen, das sei zugegeben, bis jetzt den Erklärungsversuch, den die Dehydrierungstheorie bietet, ab. Wir sind überhaupt weit entfernt, sie am Eisen für bewiesen zu halten, glauben aber, daß das von anderen und von uns bearbeitete Material erlaubt, sie als Programm entwickelt zu haben.

Biologische Zusammenhänge herzustellen ist zu früh. Dazu sind unsere Kenntnisse über die rein chemische Seite der Eisenwirkung noch zu dürftig. Aber der eine von uns nimmt die Gelegenheit wahr, eine irrtümliche Auffassung richtig zu stellen, die ihm in Abhandlungen referierenden und polemischen Inhalts zugeschrieben wird, daß nämlich die von ihm vertretene Dehydrierungstheorie die Beteiligung des Eisens an den Oxydationsvorgängen in der Zelle grund-

Digitized by Google

sätzlich leugne. Demgegenüber sei auf den Schlußpassus des von mir verfaßten Kapitels „Mechanismus der Oxydation und Reduktion in der lebenden Substanz“ in Oppenheimers Handbuch der Biochemie[1]), hingewiesen: „Ob die dehydrierenden Fermente eisenhaltig oder eisenfrei sind, ist für die Theorie ohne Belang. Nur in der Ausdeutung nach der Seite der Sauerstoffaktivierung, die Warburg seinen Ergebnissen gibt, besteht ein Gegensatz zwischen den beiden Vorstellungen.“

[1]) 2, 252—272 (1923).

(Geschlossen am 22. Juni 1928.)

Digitized by Google

Einfluß von Substituenten im Benzolkern auf die Reaktionsweise der Silbersalze von Ortho-oxycarbonsäuren mit Acetobromglucose;

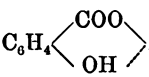
von *Karl Josephson.*

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Stockholm.]

(Eingelaufen am 12. Mai 1928.)

In einer Reihe von Mitteilungen haben vor einigen Jahren P. Karrer und seine Mitarbeiter[1]) gezeigt, daß sich β-Glucoside von α- bzw. o-Oxycarbonsäuren, sowie von o-Aminocarbonsäuren in der Weise bereiten lassen, daß die Silbersalze solcher Säuren mit Acetobromglucose in siedender Toluol- oder Xylollösung umgesetzt werden. Neben der Bildung von Tetracetyl-glucose-estern der angewandten Säuren entstanden in einer Ausbeute von $^1/_4$ bis $^1/_3$ der ganzen Menge der Reaktionsprodukte die Tetracetyl-glucosido-oxycarbonsäuren bzw. Tetracetyl-glucosido-o-aminosäuren.

Zur Erklärung der gleichzeitigen Bildung der beiden isomeren Zuckerverbindungen wurde ausgeführt, „daß man aus dem Reaktionsverlauf schließen muß, daß das Silber in den angewandten Silbersalzen gleichzeitig durch Haupt- und Nebenvalenz an die salzbildenden Gruppen COOH und OH, bzw. NH_2 gebunden ist", gemäß dem Schema



und P. Karrer, C. Nägeli und H. Weidmann[2]) haben darin den ersten genauen Beweis für den doppeltgebundenen Zustand der Metalle in inneren Komplexsalzen erblickt.[3])

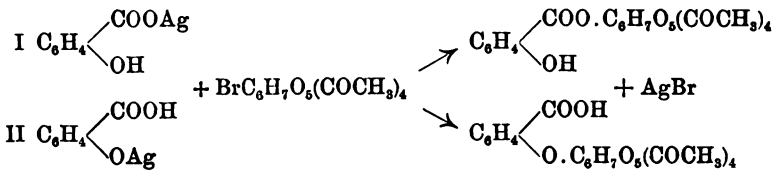
[1]) B. 50, 833 (1917); Helv. chim. Acta 2, 242, 425 (1919); 3, 252, 573 (1920); 4, 130 (1921).

[2]) Helv. chim. Acta 2, 242 (1919).

[3]) Die Bildung der Tetracetyl-glucosido-oxycarbonsäuren nach dieser Methode dürfte man mit der Bildung von am Stickstoff alky-

Digitized by Google

Die beiden gleichzeitig verlaufenden Reaktionswege beim Umsatz von beispielsweise salicylsaurem Silber mit Acetobromglucose lassen sich also in der Weise formulieren, daß das Silbersalz nach zwei tautomeren Formeln mit der Acetobromglucose in Reaktion tritt:



P. Karrer hat weiter mit R. Baumgarten, S. Günther, W. Harder und L. Lang[1]) dargetan, daß m- und p-oxybenzoesaures Silber beim Umsatz mit Acetobromglucose nur die entsprechenden Tetracetyl-glucoseester, keine Tetracetyl-glucosido-oxycarbonsäuren liefern. Für den Eintritt der Reaktion nach dem zweiten der oben formulierten Reaktionswege ist es also (bei den Oxybenzoesäuren) notwendig, daß OH sich in o-Stellung zur Carboxylgruppe befindet. Nur in diesem Falle dürfte die Bindung des Silbers in den Silbersalzen auch an die Hydroxylgruppe erfolgen können.

Einen anderen Umstand, welcher für die Fähigkeit der Silbersalze der aromatischen Oxycarbonsäuren sich in beiden Richtungen mit der Acetobromglucose umzusetzen von ausschlaggebender Bedeutung ist, fand ich in der Natur und Stellung anderer Substituenten in dem Benzolkern. Wie ich schon in einer früheren, der Schwedischen Akademie der Wissenschaften mitgeteilten Arbeit[2]) beschrieben habe, verhalten sich z. B. die Silbersalze der o-

---

lierten bzw. acylierten Aminosäuren bei der Einwirkung von Jodalkylen bzw. Acylchloriden auf Silbersalze von Aminosäuren vergleichen können. [Vgl. z. B. K. Kraut, A. 182, 172 (1876); Th. Curtius, J. pr. 26, 145 (1882); B. 17, 1663 (1884)]. Ich beabsichtige Versuche über Umsetzung der Acetobromglucose mit Silbersalzen von α-Aminosäuren auszuführen, um so eventuell zu N-Glucosiden („Glucosane") von α-Aminosäuren zu gelangen.

[1]) Helv. chim. Acta 4, 130 (1921).

[2]) Sv. Vet. Akad. Arkiv f. Kemi, Mineralogi och Geologi 9, Nr. 36 (1927). — Ref. C. 1927, 98, I, 1444.

Digitized by Google

und p-Kresotinsäure in ungleicher Weise gegenüber Acetobromglucose. Von den beiden Silbersalzen ist nämlich nur das Silbersalz der p-Säure imstande, unter den angewandten Versuchsbedingungen (in siedendem Xylol) mit Acetobromglucose eine Tetracetyl-glucosido-kresotinsäure neben dem p-Kresotinsäure-tetracetyl-glucose-ester zu liefern: das Silbersalz der o-Säure ergibt mit Acetobromglucose nur den o-Kresotinsäure-tetracetyl-glucoseester. Wir finden also, daß der Ersatz des Wasserstoffatoms in 3-Stellung zur Carboxylgruppe (o-Stellung zur Hydroxylgruppe) mit der Methylgruppe die Eigenschaften des Silbersalzes der o-Oxycarbonsäure dahin abgeändert hat, daß eine Komplexnatur (oder die Fähigkeit nach den zwei tautomeren Formen zu reagieren) bei dem Silbersalz nicht bemerkbar ist. Dagegen hat die Substitution des Wasserstoffatoms in 5-Stellung zur Carboxylgruppe (p-Stellung zur Hydroxylgruppe) mit der Methylgruppe keinen solchen Einfluß auf die Eigenschaften des entsprechenden Silbersalzes gehabt: das Silbersalz der p-Kresotinsäure reagiert noch nach den zwei oben skizzierten Reaktionswegen.

Bei Fortsetzung der früheren Versuche habe ich zunächst die Reaktionen zwischen Acetobromglucose und den Silbersalzen der m-Kresotinsäure und den leicht zugänglichen 3- bzw. 5-Nitro-salicylsäuren untersucht. Dabei habe ich gefunden, daß das Silbersalz der m-Kresotinsäure sich genau wie die Silbersalze der p-Kresotinsäure und Salicylsäure verhält, indem es beim Umsatz mit Acetobromglucose in siedender Xylollösung neben dem m-Kresotinsäure-tetracetyl-glucose-ester zu etwa $^1/_3$ der Gesamtmenge der Reaktionsprodukte Tetracetyl-glucosido-m-kresotinsäure liefert. Durch Verseifen dieser Verbindung mit wäßriger Barytlauge konnte auch die entsprechende Glucosido-m-kresotinsäure dargestellt werden.

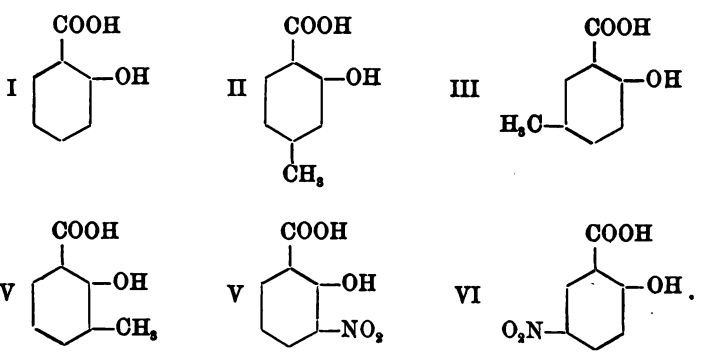
Anders verhalten sich die Silbersalze der beiden untersuchten Nitrosalicylsäuren beim Umsatz mit der Acetobromglucose, indem von keiner dieser Säuren die Tetracetylglucosido-säure, sondern nur die entsprechenden Tetracetylglucose-ester isoliert werden konnten.

Digitized by Google

Bei den Versuchen zur Feststellung, daß keine Glucosidbildung neben der Esterbildung beim Umsatz der Silbersalze der Nitro-salicylsäuren mit Acetobromglucose eingetreten war, konnte die bei den Kresotinsäuren angewandte einfache Methode (Ausschütteln der Xyloll-ösung der Reaktionsprodukte mit verdünntem Ammoniak) wegen des durch die Anwesenheit der Nitrogruppen bedingten, recht stark sauren Charakters der freien Hydroxylgruppen im Benzolkern der Tetracetyl-glucoseestern der Nitro-salicylsäuren nicht verwendet werden. Zur Abtrennung der eventuell gebildeten Tetracetyl-glucosido-nitro-salicylsäuren von den entsprechenden Tetracetyl-glucose-estern habe ich deshalb die Reaktionsprodukte nach dem Umsatz der Acetobromglucose mit den Silbersalzen acetyliert und so die saure OH-Gruppe durch Veresterung festgelegt. Indessen zeigte es sich, daß im Falle der 3-Nitro-salicylsäure beim Ausschütteln der Chloroformlösung des Acetylierungsproduktes kein Ammoniumsalz einer Tetracetyl-glucosidosäure in der ammoniakalischen Lösung nachgewiesen werden konnte. Im Falle der 5-Nitro-salicylsäure konnte zwar mit Ammoniak eine sehr geringe Menge Substanz als Ammoniumsalz aus der Chloroformlösung des Acetylierungsproduktes ausgezogen werden. Die Substanzmenge war jedoch so gering, daß sie nicht weiter untersucht werden konnte. Wahrscheinlich hatte sich auch in diesem Falle überhaupt kein Glucosid gebildet, jedenfalls nur in so geringen Mengen, daß sie ganz vernachlässigt werden können.

Weder bei der 3-Nitro-salicylsäure, noch bei der 5-Nitrosalicylsäure habe ich also eine Glucosidbildung beobachtet, und eine Komplexnatur der Silbersalze scheint also nicht vorhanden zu sein.

Von den hier untersuchten o-Oxycarbonsäuren geben also I, II und III beim Umsatz ihrer Silbersalze mit Acetobromglucose Tetracetyl-glucosido-o-oxycarbonsäuren neben



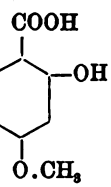
Digitized by Google

den entsprechenden Tetracetyl-glucose-estern, IV, V und VI jedoch nur die entsprechenden Tetracetyl-glucose-ester.

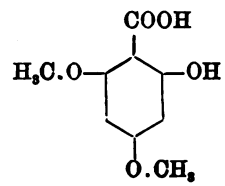
Wenn man mit P. Karrer die Glucosidbildung bei den ersten drei Oxycarbonsäuren auf die komplexe Natur der entsprechenden Silbersalze zurückführt, so muß man aus diesen Versuchsergebnissen die Schlußfolgerung ziehen, daß die Einführung einer Methylgruppe in 3-Stellung zur Carboxylgruppe oder die Einführung einer Nitrogruppe in 3- oder 5-Stellung zur Carboxylgruppe die innere Komplexbildung der Silbersalze verhindert.

Ein weiteres Beispiel über den Einfluß eines Substituenten auf die Reaktionsweise der Silbersalze von o-Oxycarbonsäuren bietet der Vergleich zwischen den Ergebnissen von P. Karrer und H. Weidmann[1]) über die Bildung eines Glucosids der 2-Oxy-4-methoxy-benzoesäure (VII) mit dem Ergebnis des Verfassers, daß beim Umsatz des Silbersalzes der 2-Oxy-4,6-dimethoxy-benzoesäure (VIII) (Phloroglucin-dimethyläther-carbonsäure) mit Acetobromglucose keine Glucosidbildung beobachtet werden konnte.[2])

VII



VIII



Beschreibung der Versuche.

Hinsichtlich der Versuche über den Umsatz der Acetobromglucose mit den Silbersalzen der o- und p-Kresotinsäuren und der Phloroglucin-dimethyläther-carbonsäure sei auf die frühere Mitteilung im Arkiv f. Kemi hingewiesen.

m-Kresotinsäure-tetracetyl-glucose-ester.

Das Silbersalz der m-Kresotinsäure war durch Fällen einer Lösung der Säure in der berechneten Menge Ammoniak mit einer äquivalenten Menge Silbernitrat in fast quantitativer Ausbeute er-

[1]) Helv. chim. Acta 3, 253 (1920).
[2]) K. Josephson, Sv. Vet. a. a. O.

Digitized by Google

halten worden. Durch Waschen mit Alkohol und dann mit Äther und Befreien von den Ätherresten durch Aufbewahren im Vakuumexsiccator wurde es ganz trocken erhalten.

Zur Umsetzung mit Acetobromglucose (welche nach der von P. Karrer[1]) angegebenen Vorschrift dargestellt wurde) habe ich 4 g trocknes Silbersalz mit 6,3 g reiner Acetobromglucose in einem Mörser innig verrieben und die fein gepulverte Mischung in einem Rundkolben mit 75 ccm trocknem Xylol übergossen. Der Kolben wurde dann auf einem vorher erhitzten Sandbade unter häufigem Umschütteln bis zum Sieden des Xylols und dann noch 2 Minuten erhitzt. Während des Erhitzens macht sich der Eintritt der Reaktion am Gelbwerden des ungelösten Rückstandes durch das Ausscheiden von Bromsilber kenntlich. Nach Beendigung des Umsatzes wurde die Lösung vom Bromsilber heiß abgenutscht und die klare, etwas gelb gefärbte Lösung zur Abkühlung in Eiswasser eingetaucht.

Um den gebildeten m-Kresotinsäure-tetracetyl-glucoseester von der gleichzeitig entstandenen Tetracetyl-glucosido-m-kresotinsäure zu trennen, habe ich die kalte Xylollösung mehrmals mit kaltem verdünntem Ammoniak (konz. Ammoniak verdünnt im Verhältnis 1:50) ausgeschüttelt, bis die abgetrennte ammoniakalische Schicht bei Ansäuern mit Salzsäure keine weitere Fällung ergab. Die vereinigten angesäuerten Lösungen wurden sofort weiter behandelt (vgl. unten).

Die mit verdünntem Ammoniak erschöpfend ausgezogene Xylol-lösung wurde zwecks Beseitigung des Ammoniaküberschusses mit destilliertem Wasser geschüttelt und dann unter vermindertem Druck weitgehend eingedampft. Beim Zusatz von Petroläther schied sich der m-Kresotinsäure-tetracetyl-glucose-ester aus. Umkrystallisation aus Alkohol. Schmelzpunkt des Esters 151° (korr.).

3,884 mg Subst.: 7,84 mg CO_2, 1,88 mg H_2O.

$C_{21}H_{26}O_{12}$	Ber.	C 54,75	H 5,44
	Gef.	„ 55,05	„ 5,42.

[1]) P. Karrer, B. 49, 1645 (1916).

Digitized by Google

Bestimmung des optischen Drehungsvermögens. 0,1674 g Subst., in Chloroform zu 5,00 ccm gelöst, ergaben im 0,5 dm-Rohr polarisiert die Drehung − 0,78°.

$$[\alpha]_D^{20} = - 0{,}78 \times 5.00/0{,}1674 \times 0{,}5 = - 46{,}5^0.$$

Tetracetyl-glucosido-m-kresotinsäure.

Die gleichzeitig mit dem oben beschriebenen Ester gebildete Säure wurde beim Ansäuern der erwähnten ammoniakalischen Lösung mit Salzsäure als eine bald krystallinisch werdende Substanz ausgefällt. Sie wurde abgenutscht, mit destilliertem Wasser gewaschen, zwischen Filtrierpapier abgepreßt und im Vakuumexsiccator getrocknet. Ausbeute 1,9—2 g. Umkrystallisation dreimal aus Alkohol + Wasser. Schmelzpunkt danach 145° (korr.).

3,398 mg Subst.: 6,815 mg CO_2, 1,715 mg H_2O.

$C_{22}H_{26}O_{12}$	Ber.	C 54,75	H 5,44
	Gef.	„ 54,70	„ 5,65.

11,00 mg Subst. verbrauchten 1,48 ccm 0,0156 n-NaOH.

$C_{22}H_{26}O_{12}$	Ber.	Äquiv.-Gew. 482
	Gef.	„ 476.

Spezifische Drehung. 0,2189 g Subst., in Chloroform zu 5,00 ccm gelöst, ergaben im 0,5 dm-Rohr polarisiert die Drehung − 0,62°.

$$[\alpha]_D^{20} = - 0{,}62 \times 5{,}00/0{,}2189 \times 0{,}5 = - 28{,}3^0.$$

β-Glucosido-m-kresotinsäure.

1,5 g des Tetracetylkörpers wurden mit 100 ccm 0,2 n-Barytlauge geschüttelt, wobei die Substanz rasch vollständig in Lösung ging. Die Lösung wurde während 24 Stunden bei Zimmertemperatur aufbewahrt. Dann wurde das Barium vollständig mit Schwefelsäure ausgefällt und nach endgültiger Filtrierung der $Ba^{\cdot\cdot}$- und $SO_4^{\prime\prime}$-freien Lösung diese im Vakuum eingedunstet, wobei schließlich eine weiße Krystallmasse erhalten wurde. Die krystallinische Masse wurde abgenutscht, mit wenig Wasser gewaschen und nach dem Trocknen mit Äther ausgekocht, um die Substanz von etwas abgespaltener m-Kresotinsäure zu befreien. Dann wurde die zurückbleibende Substanz wieder in Wasser gelöst, die wäßrige Lösung mit Äther

Digitized by Google

ausgeschüttelt und im Vakuum eingedunstet. Die β-Glucosido-m-kresotinsäure schied sich jetzt in analysenreinen Krystallen vom Schmelzp. 142° ab.

3,654, 8,144 mg Subst.: 7,15, 6,15 mg CO_2, 1,95, 1,60 mg H_2O.

$C_{14}H_{18}O_8$	Ber.	C 53,48	H 5,77
	Gef.	„ 53,37, 53,35	„ 5,97, 5,69.

18,40 mg Subst. verbrauchten 1,23 ccm 0,0470 n-NaOH.

$C_{14}H_{18}O_8$	Ber.	Äquiv.-Gew. 314
	Gef.	„ 318.

Spezifische Drehung. 0,0605 g Subst., in Wasser zu 5,00 ccm gelöst, ergaben im 0,5 dm-Rohr polarisiert, die Drehung — 0,34°.

$$[\alpha]_D^{\vartheta^0} = -0{,}34 \times 5{,}00/0{,}0605 \times 0{,}5 = -56{,}2^0.$$

3-Nitro-salicylsäure-tetracetyl-glucose-ester.

2,9 g 3-nitro-salicylsaures Silber (dargestellt in ganz ähnlicher Weise wie das m-kresotinsaure Silber) im Mörser mit 4,1 g Acetobromglucose verrieben, wurden mit 60 ccm Xylol im Rundkolben an einem vorher erhitzten Sandbade erhitzt; nach Beginn des Siedens wurde die Lösung noch 2 Minuten weitergekocht. Die heiß abgenutschte Lösung wurde nach dem Erkalten mit verdünntem Ammoniak geschüttelt, wobei ein rötlichgelb gefärbtes Ammoniumsalz teilweise in die wäßrige Schicht überging, teilweise in dieser in ungelöster Form ausfiel. Die beim Ansäuern des ammoniakalischen Auszuges erhaltene Substanz erwies sich mit dem aus der ursprünglichen Xylol-lösung leicht isolierbaren 3-Nitro-salicylsäure-tetracetyl-glucose-ester identisch. Nach Umkrystallisieren aus Alkohol wurde der Schmelzpunkt dieser Verbindung zu 140° bestimmt.

4,625 mg Subst.: 8,378 mg CO_2, 1,920 mg H_2O.

$C_{21}H_{23}O_{14}N$	Ber.	C 49,10	H 4,52
	Gef.	„ 49,40	„ 4,65.

Spezifische Drehung. 0,1470 g Subst., in Chloroform zu 5,00 ccm gelöst, ergaben im 0,5 dm-Rohr polarisiert, die Drehung — 0,63°.

$$[\alpha]_D^{\vartheta^0} = -0{,}63 \times 5{,}00/0{,}1470 \times 0{,}5 = -42{,}8^0.$$

2-Acetyl-3-nitro-salicylsäure-tetracetyl-glucose-ester.

Von dem bei einem neuen Ansatz nach Eindunsten der Xyloll-lösung erhaltenen Reaktionsprodukt wurden 2 g in einer Mischung

Digitized by Google

von 4 ccm Essigsäureanhydrid und 2 ccm Pyridin gelöst. Nach Aufbewahren der Reaktionsmischung während 20 Stunden, wobei am Schluß die Mischung auf dem Wasserbade schwach erhitzt worden war, wurde sie in kaltes Wasser eingetragen, wobei das Acetylierungsprodukt ausgefällt wurde (Ausbeute 1,95 g). Das Acetylierungsprodukt wurde in Chloroform gelöst, und die Chloroform-lösung dann mit verdünntem Ammoniak ausgeschüttelt. Beim Ansäuern der ammoniakalischen Lösung trat keine Fällung ein. Offenbar hatte sich keine Tetracetyl-glucosido-3-nitro-salicylsäure gebildet. Nach Waschen der Chloroform-lösung mit Wasser, Trocknen mit Chlorcalcium, wurde durch Verdampfen des Chloroforms der acetylierte Ester isoliert. Er wurde in heißem Alkohol aufgenommen, die alkoholische Lösung mit etwas heißem Wasser gemischt und dann abgekühlt, wobei die Verbindung krystallisiert erhalten wurde. Umkrystallisation einmal aus Alkohol. Schmelzp. 145°.

3,018, 4,592 mg Subst.: 5,530, 8,363 mg CO_2, 1,200, 1,907 mg H_2O.

$C_{23}H_{25}O_{15}N$	Ber.	C 49,71	H 4,54
	Gef.	„ 49,98, 49,67	„ 4,45, 4,65.

Spezifische Drehung. 0,1288 g Subst., in Chloroform zu 5,00 ccm gelöst, ergaben im 0,5 dm-Rohr polarisiert, die Drehung − 0,95°.

$$[\alpha]_D^{20} = - 0{,}95 \times 5{,}00/0{,}1288 \times 0{,}5 = - 73{,}8°.$$

Bei einer zweiten Bestimmung wurde gefunden:

$$[\alpha]_D^{20} = - 0{,}75 \times 5{,}00/0{,}1026 \times 0{,}5 = - 73{,}1°.$$

5-Nitro-salicylsäure-tetracetyl-glucose-ester.

Die Darstellung geschah in ganz ähnlicher Weise wie die Darstellung der entsprechenden Verbindung der 3-Nitro-salicylsäure. Wegen der bedeutend geringeren Löslichkeit des 5-Nitro-salicylsäure-esters in kaltem Xylol, krystallisierte jedoch die größere Menge des Esters schon beim Erkalten der Xylol-lösung aus, nämlich beim Umsatz von 7,2 g Acetobromglucose mit 5,1 g 5-Nitro-salicylsaurem Silber in einer Menge von 4,2 g. Umkrystallisation zweimal aus Alkohol. Die in feinen Nadeln krystallisierte Verbindung, welche wie die entsprechende Verbindung der 3-Nitro-salicylsäure von schwach gelblicher Farbe ist, schmilzt bei 174° (korr.).

4,212 mg Subst.: 7,625 mg CO_2, 1,725 mg H_2O.

$C_{21}H_{23}O_{14}N$	Ber.	C 49,10	H 4,52
	Gef.	„ 49,37	„ 4,58.

Digitized by Google

Spezifische Drehung. 0,1780 g Subst., in Chloroform zu 5,00 ccm gelöst, ergaben im 0,5 dm-Rohr polarisiert, die Drehung — 0,84°.

$$[\alpha]_D^{20} = -0{,}84 \times 5{,}00/0{,}1780 \times 0{,}5 = -47{,}2°.$$

Die Verbindung gibt ein in Wasser lösliches gelbes Ammoniumsalz; beim Ansäuern der Lösung fällt sie wieder aus.

2-Acetyl-5-nitro-salicylsäure-tetracetyl-glucose-ester.

Von dem nach Umsatz von 11 g Acetobromglucose mit 7,9 g Silbersalz der 5-Nitro-salicylsäure durch Eindunsten der Xylollösung isolierten Reaktionsprodukt (10 g) wurden 5 g mit einer Mischung von 15 ccm Essigsäureanhydrid und 10 ccm Pyridin wie bei der entsprechenden Behandlung der 3-Nitro-salicylsäure-verbindung acetyliert. Das Acetylierungsprodukt (5,2 g) wurde in Chloroform gelöst und die Chloroformlösung mit verdünntem Ammoniak ausgeschüttelt. Beim Ansäuern der ammoniakalischen Lösung entstand eine geringe Trübung. Wegen der sehr geringen Menge der in die wäßrige Lösung übergegangenen Substanz konnte sie nicht näher untersucht werden. Jedenfalls kann eine Glucosidbildung höchstens in einem Umfange von 1—2 Proc. eingetreten sein. Wahrscheinlich stellt jedoch die in die ammoniakalische Schicht übergegangene Substanz nur Spuren von Verseifungsprodukten des acetylierten 5-Nitrosalicylsäure-glucose-esters dar.

Nach Waschen der Chloroformlösung und Trocknen mit Chlorcalcium wurde das Chloroform unter vermindertem Druck abgedampft, die Substanz in heißem Alkohol aufgenommen, und beim Abkühlen der alkoholischen Lösung der acetylierte Ester auskrystallisieren lassen. Nach Umkrystallisation aus Alkohol wurde der Schmelzpunkt zu 166° (korr.) bestimmt.

4,870 mg Subst.: 8,865 mg CO_2, 1,985 mg H_2O.

$C_{28}H_{25}O_{15}N$	Ber. C 49,71	H 4,54
	Gef. „ 49,65	„ 4,56.

Spezifische Drehung. 0,1106 mg Subst., in Chloroform zu 5,00 ccm gelöst, ergaben im 0,5 dm-Rohr polarisiert, die Drehung — 0,49°.

$$[\alpha]_D^{20} = -0{,}49 \times 5{,}00/0{,}1106 \times 0{,}5 = -44{,}3°.$$

Digitized by Google

Über den Abbau o-substituierter aromatischer Säureazide;

von *Hans Lindemann* und *Werner Schultheis.*

(Aus dem Chem. Institut der Techn. Hochschule Braunschweig.)

(Eingelaufen am 22. Mai 1928.)

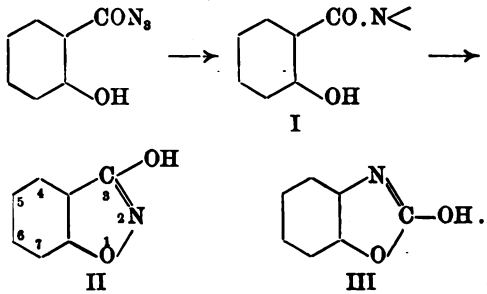
Nach der bekannten Theorie von Stieglitz[1]) führt sowohl der Hofmannsche Abbau von Säureamiden als auch die thermische Zersetzung von Säureaziden über intermediär auftretende Radikale mit einwertigem Stickstoff (z. B. I). Diese Annahme gibt für die beiden verwandten Reaktionen eine gemeinsame und einleuchtende Erklärung. Jedoch fehlt ihr der experimentelle Beweis. Das Auftreten eines derartigen Radikals hat niemals nachgewiesen werden können. Weder hat sich seine Zwischenbildung an irgendwelchen Farberscheinungen jemals bemerkbar gemacht, noch sind Dimerisationsprodukte in Gestalt von Acylderivaten des Diimins gefaßt worden.[2]) Wir haben den Versuch gemacht, die Gruppierung —CO.N< bei ihrer Bildung dadurch abzufangen, daß wir ihr Gelegenheit gaben, sich in anderer Weise als durch die Umlagerung zu stabilisieren. Das kann durch Einführung geeigneter o-Substituenten geschehen. Steht z. B. in einem aromatischen Säureazid in o-Stellung zur —$CO.N_3$-Gruppe phenolisches Hydroxyl, so hat das bei der thermischen Zersetzung auftretende Radikal die Möglichkeit, mit der Oxygruppe unter Bildung von Isoxazolderivaten zusammenzutreten. Trotzdem wird beim

[1]) Stieglitz u. Leeck, Am. 36, 272 (1914).

[2]) Bei der Zersetzung des Carbaminsäureazids $H_2N.CO.N_3$ erhielten Curtius u. Schmidt [J. pr. (2) 105, 181 (1922)] das Azodicarbonamid $H_2N.CO.N = N.CONH_2$; sie sprachen es als Dimerisationsprodukt des intermediär auftretenden Restes $H_2N.CO.N<$ an. Stollé [B. 57, 1063 (1924)] hat jedoch auf Grund seiner Beobachtungen am Diphenylcarbaminsäureazid wahrscheinlich gemacht, daß die Bildung jener Verbindung auf anderem Wege vor sich geht. Vgl. auch Stollé, J. pr. (2) 116, 192 u. 117, 185 (1927).

Digitized by Google

Abbau des *Salicoylazids* — wie wir bereits vor einiger Zeit mitteilten[1]) — nur *Benzoxazolon* (III), nicht aber das isomere *Oxy-3-benz-isoxazol*[2]) (II) erhalten. Es erfolgt also auch in diesem Falle intramolekulare Umlagerung, obgleich ein Valenzausgleich auf andere Weise möglich ist.



In der Verfolgung des gekennzeichneten Zieles haben wir weitere geeignete Azide in den Bereich unserer Untersuchung gezogen und zwar die der *Oxymethyl-2-benzoesäure*, der *o-Oxyphenylessigsäure* und der *Phtalsäure*. Es sei vorausgeschickt, daß es in keinem Falle gelungen ist, eine Festlegung des Restes —CO.N< zu erzielen. Wenn er überhaupt auftritt, muß seine Umlagerung in die Gruppierung —N=CO mit außerordentlich großer Geschwindigkeit erfolgen. Die Untersuchung lieferte uns, besonders in der Reihe der *Phtalsäure*, einige bemerkenswerte Ergebnisse, über die wir nachstehend berichten möchten.

Das *Oxymethyl-2-benzoylazid* (IV) untersuchten wir in der Hoffnung, daß sein alkoholisches Hydroxyl sich leichter als das phenolische in I an den Rest —CON< anlagern wird. Der Stoff läßt sich entgegen der Angabe von Wedel[3]) aus dem zugehörigen Hydrazid glatt erhalten. Allerdings ist er nicht sehr beständig und gibt schon bei Zimmertemperatur allmählich Stickstoff ab. Erwärmt man das

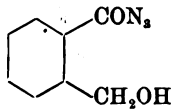
[1]) A. **451**, 241 (1927).

[2]) In Übereinstimmung mit der Redaktion des Zentralblattes beziffern wir künftig die Abkömmlinge des Benz-α,β-isoxazols gemäß dem in II gegebenen Schema.

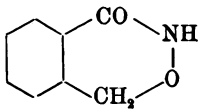
[3]) B. **33**, 770 (1900).

Digitized by Google

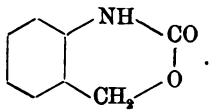
Azid in benzolischer Lösung bis zur Beendigung der Gasentwicklung, so krystallisiert beim Erkalten ein farbloser Stoff aus, der sich in der Zusammensetzung vom Azid durch ein minus von 2 N unterscheidet. In ihm muß, wenn Ringschluß ohne Umlagerung erfolgt ist, das *1,2-Oxazin-dihydrid* V, im anderen Fall das *1,3-Oxazinderivat* VI vorliegen:



IV



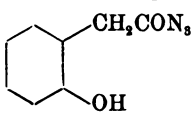
V



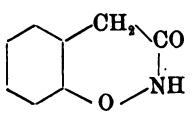
VI

Da die Verbindung durch Alkalien zum *o-Amino-benzylalkohol* aufgespalten werden kann, scheidet Formel V aus. Auch das *Oxymethyl-2-benzoylazid* erleidet also vor dem Ringschluß intramolekulare Umgruppierung.[1])

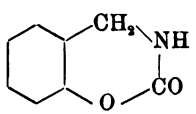
Nicht anders verhält sich das *Azid* der *Oxy-2-phenylessigsäure* (VII); es ist aus dem *Lacton* der Säure[2]) über das entsprechende *Hydrazid* leicht zugänglich. Seiner Zersetzlichkeit halber muß es rasch verarbeitet werden. Die thermische Spaltung in benzolischer Lösung führt wiederum zu einem hydrierten *1,3-Oxazin* (IX); das 1,2-Isomere VIII wurde nicht gefunden.



VII



VIII



IX

Die Konstitution des Reaktionsproduktes geht aus einer Aufspaltungsreaktion einwandfrei hervor: bei der Einwirkung von Alkali und Benzoylchlorid wird eine Verbindung erhalten, die sich als das *Dibenzoat* des *o-Oxybenzylamins* erwies.

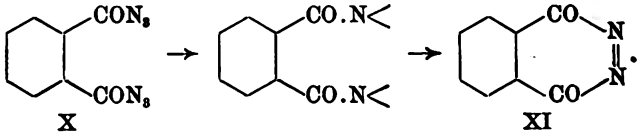
---

[1]) Die Bildung des Oxazins VI aus dem Azid erfolgt auch bei der Abwesenheit von Lösungsmitteln. Sie läßt sich im Schmelzpunktröhrchen deutlich verfolgen. Das Azid schmilzt ohne Detonation bei 74—75° unter Stickstoffabgabe. Hält man einige Zeit diese Temperatur, so erstarrt der Inhalt des Röhrchens wieder und schmilzt erneut bei 119°. Es ist Übergang in das Oxazinderivat erfolgt.

[2]) Czaplicki, v. Kostanecki u. Lampe, B. 42, 829 (1909).

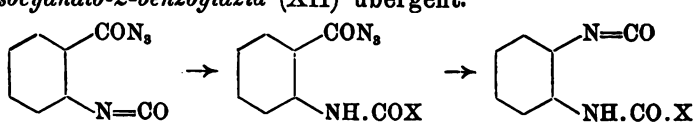
Digitized by Google

Dem *Phtalsäurediazid* (X) wandten wir uns zu, weil bei seiner thermischen Zersetzung die 2malige Bildung des Restes —CO.N< erfolgen konnte; eine intramolekulare Absättigung im Sinne der nachstehenden Formeln schien uns im Bereiche der Möglichkeit zu liegen:



X XI

Das Azid, dessen Bereitung auf anderem Wege Davidis[1]) vergeblich versuchte, läßt sich durch Umsetzung des *Phtalylchlorids* mit *Natriumazid* in gut gekühlter Acetonlösung leicht herstellen. Aus seiner eiskalten Benzollösung krystallisiert es auf Zusatz von Benzin in gut ausgebildeten derben Stäbchen. Wenn die Krystalle trocken werden — zuweilen schon beim Absaugen —, geraten sie in lebhafte Bewegung. Offenbar ist es entweichender Stickstoff, der Teilchen der bei diesem Vorgang in ein weißes Pulver zerfallenden Substanz mitreißt. Überläßt man sie in etwas größerer Menge (etwa 0,5 g oder mehr) sich selbst, so steigert sich die geschilderte Zersetzung zu einer mit starker Brisanz erfolgenden Explosion. Beim Arbeiten mit dem Azid ist also Vorsicht geboten. Auf dem Platinblech erhitzt, detoniert es mit starkem Knall unter Ausstoßen eines weißen Rauches, der lebhaft nach Isocyanaten riecht. Die Zerfallsprodukte reizen die Haut stark und rufen Schwellungen hervor, die besonders im Gesicht auftreten. Der spontane Zerfall des trocknen Azids macht eine Analyse der Verbindung unmöglich. Jedoch geht ihre Konstitution aus der Tatsache hervor, daß sie beim Erwärmen in neutralen Lösungsmitteln unter Stickstoffabgabe leicht in das *Isocyanato-2-benzoylazid* (XII) übergeht.

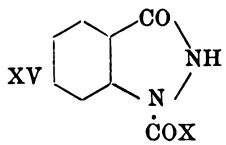


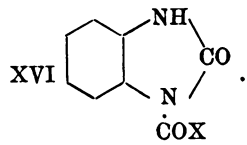
XII XIII XIV

[1]) J. pr. (2) 54, 66 (1896).

Digitized by Google

Die glatte Bildung dieses *Mono*azids beweist, daß die beiden Azidoreste nicht gleichzeitig zerfallen. Es ist auffallend, wie beständig der zweite geworden ist, wenn der erste 1 Molekül Stickstoff abgegeben hat. Das Monoazid explodiert zwar noch auf starken Schlag hin oder beim plötzlichen Erhitzen, aber seine Handhabung ist viel bequemer als die des Diazids; niemals haben wir bei ihm spontanen Zerfall beobachtet. Es wird selbst beim Kochen in Benzollösung nur sehr langsam zersetzt. Daß in dem Stoff tatsächlich die freie —N=CO-Gruppe vorhanden ist, geht aus dem Umstande hervor, daß er durch Anilin leicht in ein *Harnstoffderivat* (XIII, x = NHC_6H_5), durch Alkohole in die entsprechenden *Urethane* (XIII, x = Oxalkyl) umgewandelt wird.[1]) Auch diese Stoffe zeigen im Vergleich zum Phtalsäurediazid erhebliche Beständigkeit. Erst gegen 100°, am besten in kochendem Toluol, verlieren sie rasch 1 Molekül Stickstoff. Die dabei gebildeten gut krystallisierenden Stoffe könnten der Zusammensetzung nach der Formel XIV (x = NHC_6H_5 bzw. Oxalkyl) entsprechen. Es läßt sich aber leicht zeigen, daß in ihnen eine Isocyanatogruppe nicht vorhanden ist; die Verbindungen werden nämlich selbst durch kochenden Alkohol oder Eisessig nicht verändert. Es muß also Ringschluß stattgefunden haben. Dafür gibt es 2 Möglichkeiten. Entweder hat sich der Rest —NH.COX an die Gruppierung —CO.N< angelagert, oder er ist mit der durch Umlagerung entstandenen N=CO-Gruppe in Reaktion getreten. Im ersten Fall muß ein 1-Carbonsäurederivat des *Indazolons* (XV), im zweiten des *Benzimidazolons* (XVI) entstanden sein:





Die Entscheidung zwischen beiden Möglichkeiten konnte leicht getroffen werden. Die Reaktionsprodukte werden

[1]) Die Urethane lassen sich auch aus dem Diazid mit Alkoholen unmittelbar erhalten.

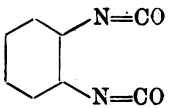
Digitized by Google

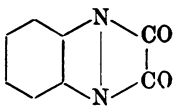
durch Natronlauge glatt verseift und verlieren gleichzeitig 1 Molekül Kohlendioxyd. Dabei wird in allen Fällen Benzimidazolon gebildet. In den fraglichen Substanzen liegen also die *Benzimidazolon-1-carbonsäure-anilide* bzw. *-ester* XVI ($x = NHC_6H_5$ bzw. Oxalkyl) vor. Man darf wohl annehmen, daß die Umwandlung der Azide XIII in die bicyclischen Verbindungen XVI über die *Isocyanate* XIV führt. Wenn trotzdem beim Verkochen der Azide in *Butanol* oder *Eisessig* ebenso wie in toluolischer Lösung lediglich die *Benzimidazolon-carbonsäurederivate*, nicht aber die Umsetzungsprodukte der genannten Agenzien mit der Isocyanatogruppe erhalten werden, so ist dieser Umstand beweisend für die ungemein große Schnelligkeit, mit der intramolekulare Vorgänge im Vergleich zu intermolekularen erfolgen können.

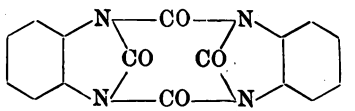
Da das Phtalsäurediazid auch in kochendem Benzol nur mit einer Azidogruppe glatt in Reaktion tritt, haben wir versucht, durch Erhitzen in höher siedenden Medien beide Gruppen abzubauen. Die Temperatur des kochenden Toluols genügt, um aus dem Azid 4 Atome Stickstoff frei zu machen. Aus der Lösung fällt schon in der Hitze ein weißer Stoff aus, der starkes Stoßen der Flüssigkeit bewirkt. Er ist, abgesehen von Pyridin, in allen gebräuchlichen organischen Mitteln unlöslich. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel XI. Da aber das Diazid, wie oben beschrieben, schon bei der Temperatur des siedenden Benzols rasch in das Isocyanato-2-benzoylazid (XII) übergeht, so muß auch in der neuen Verbindung wenigstens eine —CO.N<-Gruppe umlagert sein und somit Formel XI ausscheiden. Das chemische Verhalten der Verbindung weist darauf hin, daß beide Stickstoffatome am Benzolkern haften. Denn der Stoff geht außerordentlich leicht — schon beim Lösen in Alkalien — in Benzimidazolon über. Die naheliegende Formel eines *Diisocyanato-benzols* (XVII) kommt nicht in Frage, da alle Reaktionen der —N=CO-Gruppe fehlen. Auch eine Polymerisation zu *Cyanursäurederivaten* halten wir nicht für wahrscheinlich, da diese Verbindungen durch Alkalien nur schwer aufgespalten zu werden pflegen. Es bleibt also wohl nur die Annahme, daß eine Anlagerung

Digitized by Google

der beiden Isocyanatogruppen aneinander in irgendeiner Form stattgefunden haben muß. Formel XVIII bringt die einfachste Möglichkeit zum Ausdruck.


XVII


XVIII


XIX

Die Überführung eines so konstituierten Stoffes in *Benzimidazolon* würde eine Ringverengerung bedeuten, die dem Übergang des *β-Naphtochinons* in *Oxyindencarbonsäure* und verwandten Reaktionen analog wäre. Der Umstand jedoch, daß die Umwandlung des schwer löslichen Produkts in das Benzimidazolon sehr glatt erfolgt, spricht mehr dafür, daß in ihm schon das Ringsystem des Benzimidazols vorgebildet ist. Dieser Forderung würde Formel XIX gerecht, nach der die Verbindung als ein Harnstoffabkömmling aufzufassen ist. Zwischen XVIII und XIX durch eine Molekulargewichtsbestimmung zu entscheiden, war wegen der Schwerlöslichkeit des Stoffes — auch in Campher — nicht möglich. Zugunsten der dimolekularen Struktur spricht aber gewichtig das Ergebnis einer Aufspaltungsreaktion. Der Stoff wird durch siedendes Anilin zerlegt; dabei entstehen nebeneinander *Diphenylharnstoff*, *Benzimidazolon* und das bereits erwähnte *Anilid der Benzimidazolon-N-carbonsäure* (XVI, $x = NHC_6H_5$). Die Entstehung aller drei Stoffe bei der „Anilinolyse" der fraglichen Verbindung ist verständlich, wenn ihr Formel XIX zukommt.

Bei der Umsetzung des sym. Phtalylchlorids mit Natriumazid in Acetonlösung wurde an Stelle des oben beschriebenen hochexplosiven Diazids zuweilen ein anderer Stoff erhalten. Schon an der Krystallform sind beide leicht voneinander zu unterscheiden. Während jener aus Benzol–Benzin in derben Prismen herauskommt, die schwer zu Boden sinken, scheidet sich die neue Verbindung aus dem gleichen Lösungsmittel in schnell wachsenden, kugeligen, schneeballähnlichen Gebilden ab, die sich aus zentimenterlangen feinen Nadeln zusammensetzen und rasch das ganze Gefäß erfüllen. Auch

Digitized by Google

die Löslichkeit der beiden Stoffe ist verschieden. Während sich das früher beschriebene Diazid in wenig kaltem Benzol löst, braucht der neue Körper vom gleichen Lösungsmittel etwa die 3fache Menge. Er detoniert gleichfalls beim Erhitzen auf dem Platinblech oder bei hartem Schlage heftig, ist aber im ganzen weniger explosiv als der andere. Die für jenen charakteristische Selbstzersetzung, die sich bis zur Explosion steigern kann, haben wir bei ihm niemals beobachtet. Er verliert seinen Stickstoff erst beim längeren Aufbewahren langsam. Die größere Beständigkeit des neuen Stoffes machte ihn auch der Analyse zugänglich; sie ergab, daß auch in diesem zweiten Einwirkungsprodukt von Natriumazid auf sym. Phtalylchlorid ein *Diazid der Phtalsäure* vorliegt, ein Befund, der durch das chemische Verhalten des Stoffes bestätigt wird. Beim Verkochen in neutralen Lösungsmitteln liefert er das gleiche *Isocyanato-azid* (XII), wie es aus dem hochexplosiven Diazid erhalten wurde; mit Alkoholen entstehen die gleichen *Urethane.* Alle diese Reaktionen verlaufen zwar lebhaft, aber doch weniger heftig als bei dem ersten Diazid. Was die Konstitution der beiden Stoffe betrifft, so liegt die Vermutung nahe, daß sie sich zueinander verhalten wie symmetrisches und asymmetrisches Säurechlorid, daß in ihnen also das *symmetrische* (X) und *unsymmetrische* (XX) *Phtalylazid* vorliegen. Der zuerst beschriebene stärker explosive Stoff würde dann — seiner stärkeren Reaktionsfähigkeit und größeren Löslichkeit wegen[1]) — als die symmetrische Verbindung, der andere entsprechend als die asymmetrische zu betrachten sein. Die von Pfeiffer[2]) an den Chloriden festgestellten unterschiedlichen Farbreaktionen mit *Guajakol* oder *Acenaphten* fallen allerdings bei beiden Aziden negativ aus. Mit *dithiocarbaminsauren* Salzen reagieren sie nicht.[3]) Trotzdem möchten wir sie vorläufig als Strukturisomere im Sinne der Formeln X und XX auffassen.

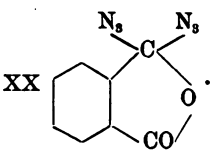
[1]) Vgl. die Angaben Otts [A. 392, 245 (1912)] über Reaktionsfähigkeit und Löslichkeit der Phtalylchloride.

[2]) B. 55, 413 (1922).

[3]) v. Braun u. Kaiser, B. 55, 1305 (1922).

Digitized by Google

Es ist nicht gelungen, die Bedingungen festzulegen, unter denen die eine oder andere Form des Diazids entsteht. Wir erhielten ganz unregelmäßig bald diese, bald jene. Animpfen der Azidlösungen mit Krystallen einer Sorte hat keinen Einfluß. Auch bleibt es einerlei, ob man vom symmetrischen oder asymmetrischen Chlorid ausgeht, ob man im Licht oder im Dunkeln arbeitet, ob man frisch bereitetes Chlorid anwendet oder solches, das wochenlang gestanden hat. Weit über 100 Versuche brachten uns über die Unterschiede in den Bildungsbedingungen der beiden Stoffe keine Klarheit.



Auffallend ist die Leichtigkeit der Bildung beider Azide sowohl aus dem symmetrischen als auch aus dem asymmetrischen Chlorid. Sie erfolgt bei Zimmertemperatur in wenigen Minuten, während zur Umlagerung des symmetrischen Phtalylchlorids ins asymmetrische Anwesenheit von *Aluminiumchlorid* nötig zu sein scheint; allerdings ist auch hier das von Ott[1]) vorgeschriebene 40stündige Erhitzen mit diesem Agens nicht erforderlich. Denn schon bei 15 Minuten langem Erwärmen auf dem Wasserbade wird das symmetrische Chlorid durch 1 Molekül Aluminiumchlorid weitgehend in das asymmetrische umgewandelt. Längeres Erhitzen scheint sogar schädlich zu sein; denn wir erhielten bei einer Reaktionsdauer von 15 Minuten eine Ausbeute von etwa 75 Proc., bei 30 Minuten von 70 und bei 60 Minuten von nur 62,5 Proc. reinen umkrystallisierten Produkts.

Versuchsteil.

I. Reihe der Oxymethyl-2-benzoesäure.

Oxymethyl-2-benzoylazid (IV).

Zu der Lösung von 1,7 g *o-Oxymethyl-benzoylhydrazid*[2]) in stark verdünnter Salzsäure fügt man unter guter Kühlung

[1]) A. 392, 245 (1912). [2]) B. 33, 769 (1900).

Digitized by Google

und lebhaftem Rühren eine wäßrige Lösung von 0,8 g Natriumnitrit. Das Azid scheidet sich sofort als dicker weißer Brei aus, den man absaugt und gut nachwäscht. Man trocknet im Dunkeln auf Ton, löst in Benzol, filtriert und versetzt mit Benzin. In der Kälte scheiden sich weiße Nadeln aus, die bei 74—75° unter starker Gasentwicklung schmelzen. Wenn die Gasabgabe beendet ist, erstarrt das Produkt und schmilzt erneut bei 119°. Es ist Übergang in das anschließend beschriebene *Oxo-3-(benzolo-4,5-oxazin-1,3)* erfolgt. Das Azid ist nicht sehr beständig. Es gibt schon bei Zimmertemperatur allmählich Stickstoff ab. Im Licht färbt es sich unter Abspaltung von Stickstoffwasserstoffsäure schnell braun. Im Vakuum tritt ebenfalls Zersetzung ein. Wegen dieser Unbeständigkeit wurden gute Analysenwerte nicht erhalten.

0,0782, 0,0654 g Subst.: 14,8 ccm N (16°, 747 mm), 12,1 ccm N (20°, 785 mm).

$C_8H_7O_2N_3$ Ber. N 23,73 Gef. N 21,97, 21,50.

Oxo-2-(benzolo-4,5-oxazin-1,3)-dihydrid-1,2 (VI).

Das vorstehend beschriebene, gut getrocknete Azid wird in Benzol gelöst und bis zur Beendigung der Gasentwicklung am Rückflußkühler gekocht. Beim Erkalten der Lösung scheiden sich weiche, weiße Nadeln aus, die nach dem Umkrystallisieren aus Benzol bei 119—120° schmelzen. Zu demselben Produkt kommt man, wenn man das Verkochen in Eisessig vornimmt. Der Stoff hinterbleibt alsdann beim Abdampfen des Lösungsmittels.

0,1054 g Subst.: 0,2501 g CO_2, 0,0492 g H_2O. — 0,2018 g Subst.: 16,7 ccm N (18°, 754 mm). — 0,0106 g Subst. in 0,1054 g Campher: $\Delta = 23°$.

$C_8H_7O_2N$	Ber.	C 64,40	H 4,73	N 9,40	Mol.-Gew. 149,1
	Gef.	„ 64,73	„ 5,22	„ 9,63	„ 174,9.

Die Verbindung ist in 10-proc. Natronlauge löslich und kommt beim Ansäuern unverändert wieder heraus. Kocht man dagegen mit 50-proc. Lauge kurz auf und neutralisiert die Lösung anschließend, so kann man mit Äther einen Stoff ausziehen, der — aus wenig heißem Benzol oder viel

Digitized by Google

Benzin umgelöst — weiche weiße Nadeln vom Schmelzpunkt 83° bildet. Er erwies sich als identisch mit *o-Aminobenzylalkohol.*

0,0982 g Subst.: 9,8 ccm N (21°, 753 mm).

C_7H_9ON Ber. N 11,38 Gef. N 11,48.

II. Reihe der o-Oxyphenylessigsäure.

Oxy-2-phenylessigsäurehydrazid.

Das *Lacton* der *o-Oxyphenylessigsäure* wurde nach der Vorschrift von Czaplicki, v. Kostanecki und Lampe[1]) aus dem *o-Methoxymandelsäurenitril*[2]) bereitet. 1,3 g des Lactons werden in wenig Alkohol gelöst und mit 0,5 g Hydrazinhydrat versetzt. Dabei tritt Erwärmung ein. Zur Beendigung der Reaktion wird kurz aufgekocht. Beim Abkühlen scheidet sich das Reaktionsprodukt in schönen weißen Nadeln aus. Das rohe Hydrazid schmilzt bei 151°. Beim Umkrystallisieren aus Alkohol erhält man weiche farblose Nadeln vom Schmelzp. 152°.

0,1129 g Subst.: 16,8 ccm N (20°, 747 mm).

$C_8H_{10}O_2N_2$ Ber. N 16,87 Gef. N 17,04.

Oxy-2-phenylessigsäureazid (VII).

Zu der mit Wasser verdünnten Lösung von 1,7 g des Hydrazids in 6 ccm 2n-Salzsäure tropft man unter guter Kühlung und lebhaftem Umschütteln eine wäßrige Lösung von 0,8 g Natriumnitrit. In kurzer Zeit scheidet sich das

---

[1]) B. 42, 829 (1909).

[2]) Die Herstellung des Nitrils aus der Bisulfitverbindung des *Salicylaldehyd-methyläthers* und Cyankalium ist von den gleichen Autoren [B. 42, 828 (1909)] beschrieben. Nach ihren Angaben erhält man es als ein dickes, *gelb* bis *braun* gefärbtes *Öl.* Durch eine kleine Abänderung des Verfahrens wird das Nitril unmittelbar in farblosen Krystallen erhalten. Man rührt die Bisulfitverbindung (130 g), ehe man sie mit Cyankalium umsetzt, mit etwas Wasser zu einem dicken Brei an. Gibt man dann die wäßrige Lösung des Cyankaliums (170 g) hinzu, so geht die Bisulfitverbindung in Lösung; bald darauf scheidet sich das Nitril in guter Ausbeute *krystallisiert* aus. Es wird abgesaugt und gut mit Wasser gewaschen.

Digitized by Google

Azid als farbloser krystalliner Niederschlag aus, der abgesaugt und schnell auf Ton getrocknet wird. Man löst in Benzol, filtriert und versetzt mit Benzin. In der Kälte kommen weiße Krystalle vom Schmelzp. 51° heraus. Das Azid ist recht unbeständig; es gibt an der Luft unter Braunfärbung Stickstoffwasserstoffsäure ab und muß aus diesem Grunde schnell weiter verarbeitet werden.

2,474 mg Subst.: 0,503 ccm N (20°, 757,5 ccm).

$C_8H_7O_2N_3$ Ber. N 23,73 Gef. N 23,59.

Oxo-2-(benzoxazin-1,3)-dihydrid-3,4 (IX).

Man löst das frisch bereitete Azid in Benzol, filtriert und kocht 1 Stunde unter Rückfluß. Am Ende der unter Stickstoffabgabe verlaufenden Reaktion scheiden sich farblose Krystalle aus. Die schwach braun gefärbte Lösung erstarrt beim Erkalten zu einem steifen Brei. Beim Umkrystallisieren aus Wasser erhält man farblose Nadeln vom Schmelzp. 188°; sie sind schwer löslich in Benzol und Benzin, leicht in Alkohol.

5,481 g Subst.: 13,000 mg CO_2, 2,278 mg H_2O. — 0,1048 g Subst.: 8,5 ccm N (19°, 769 mm).

$C_8H_7O_2N$	Ber.	C 64,40	H	4,73	N	9,40
	Gef.	„ 64,71	„	4,65	„	9,59.

Aufspaltung zum Oxy-2-benzylamin.

O,N-Dibenzoyl-(oxy-2-benzylamin). Die eben beschriebene Verbindung wird in Natronlauge gelöst und mit Benzoylchlorid geschüttelt. Nach einiger Zeit fällt ein weißer Stoff aus. Er löst sich leicht in Alkohol oder heißem Benzol, schwerer in Benzin, sehr schwer in Wasser. Aus Benzol weiche farblose Nadeln vom Schmelzp. 141,5°.

6,196 mg Subst.: 0,232 ccm N (20°, 759 mm).

$C_{21}H_{17}O_3N$ Ber. N 4,23 Gef. N 4,36.

N-Monobenzoat. Zu der Lösung der Dibenzoylverbindung in wenig Alkohol fügt man etwas wäßrige 2n-Natronlauge und kocht kurz auf. Dann wird mit Salzsäure neutralisiert und mit Äther ausgezogen. Aus der ätherischen Lösung erhält man einen farblosen Stoff, der roh bei 140° schmilzt und mit dem Dibenzoat eine starke Schmelzpunktsdepression gibt. Die Lösungsverhältnisse sind ähnlich wie bei

Digitized by Google

der Dibenzoylverbindung. Im Gegensatz zu dieser ist jedoch der neue Stoff in kalter Natronlauge löslich. Aus Benzol-Benzin farblose Nadeln vom Schmelzp. 144°.

4,405 mg Subst. 0,247 ccm N (20°, 748 mm).

$C_{14}H_{13}O_2N$ Ber. N 6,17 Gef. N 6,43.

III. Reihe der Phtalsäure.

Phtalsäurediazide (X bzw. XX).

Zu der stark gekühlten Lösung von 6 g symmetrischen Phtalylchlorid in 40 ccm Aceton tropft man langsam eine eiskalte wäßrige Lösung von 4,5 g Natriumazid. Nachdem man dann das Gemisch noch 10 Minuten in der Kälte sich selbst überlassen hat, versetzt man allmählich mit Eiswasser. Bei kräftigem Schütteln scheidet sich das Azid in derben farblosen Krystallen aus. Man saugt ab, wäscht mit Eiswasser nach und trocknet 10 Minuten zwischen Filtrierpapier. Dann löst man das Azid in etwa 6—8 ccm kalten Benzols, filtriert und versetzt mit etwa 100 ccm Leichtbenzin. In der Kälte (Eiskühlung!) scheiden sich schnell derbe Stäbchen aus, die rasch zu Boden sinken. Zur Weiterverarbeitung benutzt man das benzinfeuchte Präparat. Beim Arbeiten mit der trockenen Substanz ist Vorsicht geboten, da sie recht explosiv ist. Von einer Analyse mußte wegen der Zersetzlichkeit der Verbindung abgesehen werden.

Bei der gleichen Arbeitsweise wurde zuweilen ein anderer Stoff erhalten; bei der Zugabe von Benzin zur benzolischen Lösung des Rohprodukts bilden sich kleine kugelförmige Aggregate feiner Nädelchen, die schnell zu großen Gebilden anwachsen und in 1 Minute das ganze Gefäß erfüllen. Sie sind weniger explosiv als das oben beschriebene Diazid und schmelzen bei vorsichtigem Erhitzen bei 56° unter lebhafter Stickstoffabgabe; rasch erhitzt, detonieren sie heftig. Explosion ohne erkennbaren äußeren Anlaß haben wir bei ihnen nicht beobachtet.

5,909 mg Subst.: 9,750 mg CO_2, 1,070 mg H_2O. — 3,667 mg, 0,0718 g Subst.: 1,235 ccm N (19°, 752 mm), 24,2 ccm N (22°, 764 mm).

Digitized by Google

$C_8H_4O_2N_6$	Ber.	C 44,43	H 1,87	N 38,90
	Gef.	„ 45,00	„ 2,03	„ 38,95, 39,20.

Isocyanato-2-benzoylazid (XII).

Das eine oder das andere der Diazide wird in Benzol gelöst und am Rückflußkühler erwärmt, bis kein Stickstoff mehr entweicht. Auf Zusatz von Benzin zu der abgekühlten Lösung scheiden sich farblose Nadeln ab. Sie sind weniger explosiv als die Diazide, explodieren aber beim Schlag oder beim raschen Erhitzen lebhaft. Erwärmt man sie vorsichtig im Röhrchen, so schmelzen sie bei 60° unter starker Gasentbindung. Erhitzt man allmählich über 100°, so erstarrt die Masse wieder und schmilzt erneut erst bei 325°. Es ist Übergang in die Verbindung XIX eingetreten.

1,385 mg Subst.: 0,453 ccm N (18°, 757 mm).

$C_8H_4O_2N_4$ Ber. N 29,79 Gef. N 30,35.

N-Carboxymethyl-(amino-2-benzoylazid) (XIII, x = OCH_3).

Beim Stehen eines der oben beschriebenen Diazide mit absolutem Methanol tritt bald starke Erwärmung und lebhafte Stickstoffabgabe ein. Beim Abkühlen scheiden sich aus der Lösung farblose Krystalle aus, die sich aus Alkohol umlösen lassen und bei 80° unter Gasentwicklung schmelzen. Die Masse wird nach Beendigung der Reaktion wieder fest und schmilzt infolge Übergangs in den unten beschriebenen *Benzimidazolon-N-carbonsäuremethylester* erneut erst bei 155°. Das gleiche Urethan erhält man bei der Einwirkung von Methanol auf das *Isocyanato-2-benzoylazid.*

0,1253 g Subst.: 0,2264 g CO_2, 0,0438 g H_2O.

$C_9H_8O_3N_4$ Ber. C 49,07 H 3,66 Gef. C 49,28 H 3,91.

Das *Äthylurethan* wird analog bereitet. Beim Umlösen aus Alkohol erhält man feine farblose Nadeln, die bei 64—66° unter lebhafter Entbindung von Stickstoff schmelzen. Nach Beendigung der Gasabgabe erstarrt die Masse und schmilzt erneut erst bei etwa 153° (Übergang in den *Benzimidazolon-N-carbonsäureäthylester*).

0,1184 g Subst.: 0,1184 g CO_2, 0,0451 g H_2O.

$C_{10}H_{10}O_3N_4$ Ber. C 51,26 H 4,31 Gef. C 51,07 H 4,26.

Digitized by Google

Benzimidazolon-N-carbonsäuremethylester (XVI, x = OCH_3).

Das vorstehend beschriebene Methylurethan wird in Toluol gelöst und am Rückflußkühler 1 Stunde gekocht. Es tritt starke Gasentwicklung auf. Nach dem Erkalten scheidet sich ein weißer Stoff in feinen Nadeln aus. Er ist in Wasser und Toluol in der Hitze leicht löslich. Aus diesen Mittel umkrystallisiert, zeigt er einen Schmelzpunkt von 159°.

0,1398 g Subst.: 0,2880 g CO_2, 0,0552 g H_2O. — 4,700 mg Subst.: 0,582 ccm N (18°, 756 mm).

$C_9H_8O_3N_2$ Ber. C 56,23 H 4,20 N 14,59
Gef. „ 56,20 „ 4,42 „ 14,45.

Der *Äthylester* wird aus dem Äthylurethan analog erhalten. Aus Toluol feine farblose Nadeln vom Schmelzp. 156°. Mit dem Methylester vom Schmelzp. 159° geben sie starke Depression des Schmelzpunktes.

4,265 mg Subst.: 0,502 ccm N (19°, 753 mm).

$C_{10}H_{10}O_3N_2$ Ber. N 13,59 Gef. N 13,63.

Löst man die Ester in 2n-Natronlauge auf und säuert wieder an, so erhält man *Benzimidazolon* vom Schmelzp. 307°.

o-Carbonylazido-diphenylharnstoff (XIII, x = NHC_6H_5).

Das auf S. 250 beschriebene Isocyanato-2-benzoylazid wird in benzolischer Lösung — man kann die bei der Bereitung des Stoffes erhaltene Lösung des Rohproduktes unmittelbar verwenden — mit einem Überschuß an Anilin versetzt. Dabei tritt merkliche Erwärmung ein. Nach einigen Stunden ist ein Teil des Harnstoffderivates auskrystalliert; den Rest fällt man nach dem Abdunsten des Benzols durch Verrühren mit verdünnter Salzsäure. Der Stoff läßt sich aus Methanol umkrystallisieren, schmilzt bei 133° und detoniert in der Flamme heftig.

2,552, 1,347 mg Subst.: 0,545 ccm N (19°, 755 mm), 0,291 ccm N (19°, 755 mm).

$C_{14}H_{11}O_2N_5$ Ber. N 24,91 Gef. N 24,80, 25,09.

Benzimidazolon-N-carbonsäureanilid (XVI, x = NHC_6H_5).

Das vorstehend beschriebene Harnstoffderivat wird in Toluol gelöst und etwa 30 Minuten am Rückflußkühler ver-

Digitized by Google

kocht. Nach beendeter Stickstoffabgabe scheidet sich beim Erkalten das Anilid in kleinen Nädelchen aus, die meistens zu kreisrunden Gebilden vereinigt sind und bei 197° schmelzen.

1,879 mg Subst.: 0,2735 ccm N (19°, 755 mm).

$C_{14}H_{11}O_2N_3$ Ber. N 16,60 Gef. N 16,90.

Beim Erwärmen mit verdünnter Natronlauge geht der Stoff in Lösung. Auf Zusatz von Säuren wird *Benzimidazolon* gefällt.

Dibenzimidazolon-diharnstoff (XIX).

Man löst frisch bereitetes Phtalylazid in Toluol und verkocht unter Rückfluß. Damit die Stickstoffentwicklung nicht zu stürmisch wird, muß anfangs vorsichtig auf dem Wasserbade erwärmt werden. Erst allmählich steigert man die Temperatur und hält zum Schluß $^3/_4$ Stunden im Sieden. Nachdem die starke Gasabgabe beendet ist, tritt Trübung ein. Bei längerem Stehen scheidet sich das Reaktionsprodukt vollständig aus. Es zeigt in trocknem Zustand beim Reiben auf einer Glasunterlage stark elektrische Eigenschaften, schmilzt bei 325° und ist in fast allen gebräuchlichen Mitteln schwer löslich. Nur in Pyridin löst es sich leicht; aus diesem Mittel wird es durch Benzol unverändert gefällt.

0,0976 g Subst.: 0,2156 g CO_2, 0,0243 g H_2O. — 0,0966 g Subst.: 15,2 ccm N (19°, 747,5 mm).

$C_{16}H_8O_4N_4$	Ber.	C 59,98	H 2,52	N 17,50
	Gef.	„ 60,26	„ 2,79	„ 18,08.

Aufspaltungen. Durch wäßrige Natronlauge wird der Stoff in Benzimidazolon übergeführt. — Erhitzt man ihn mit Anilin, so geht er in Lösung. Man kocht wenige Minuten, läßt erkalten und versetzt ohne Rücksicht auf eine krystalline Ausscheidung mit überschüssiger Salzsäure. Das Rohprodukt schmilzt bei 180—190°; kocht man es kurze Zeit mit verdünnter Natronlauge, so geht ein Teil in Lösung. Der Rückstand schmilzt bei 236° und erwies sich als *Diphenylharnstoff*.

Digitized by Google

0,1113, 0,1075 g Subst.: 0,2996, 0,2897 g CO_2, 0,0554, 0,0561 g H_2O. — 4,572, 3,110 mg Subst.: 0,540 ccm N (18°, 759 mm), 0,361 ccm N (17°, 760 mm).

$C_{13}H_{12}ON_2$	Ber. C 73,54	H 5,70	N 13,21
	Gef. „ 73,41, 73,50	„ 5,57, 5,84	„ 13,83, 13,66.

Mit einem Vergleichspräparat wurde keine Depression des Schmelzpunktes beobachtet. Die alkalische Lösung enthält *Benzimidazolon*, das beim Ansäuern ausfällt.

In dem Rohprodukt ist vor der Behandlung mit Natronlauge noch ein dritter Stoff enthalten, der erst unter der Einwirkung der Lauge in Benzimidazolon übergeht. Er läßt sich infolge seiner Löslichkeit in kaltem Eisessig herausholen. Nach wiederholtem Umkrystallisieren schmilzt er bei 197°; er erwies sich als identisch mit dem auf S. 251 beschriebenen *Benzimidazolon-N-carbonsäureanilid*.

Über das Rotenon, den physiologisch wirksamen Bestandteil der Derris elliptica;

von *A. Butenandt*.

[Aus dem Allgem. chem. Universitätslaboratorium Göttingen.]

(Eingelaufen am 28. Mai 1928.)

Eine kürzlich erschienene Veröffentlichung von Takei[1]) über das *Rotenon*, den wirksamen Bestandteil der Derriswurzel, veranlaßt mich, über meine Versuchsergebnisse auf dem gleichen Arbeitsgebiete zu berichten und im folgenden einen Auszug aus meiner unter Leitung von Herrn Prof. Dr. Windaus angefertigten Dissertation zu veröffentlichen, die bereits im Februar 1927 der mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät Göttingen eingereicht worden ist und im Druck vorliegt.

[1]) B. 61, 1003 (1928).

Digitized by Google

Derris elliptica[1]) ist die Wurzel einer tropischen Pflanze, die botanisch zu den Papilionaceae gehört. Sie enthält einen physiologisch sehr wirksamen Stoff und wird von den Eingeborenen des malaiischen Archipels als Pfeil- und Fischgift verwendet.

Die ersten physiologischen Prüfungen sind vor der Reindarstellung des wirksamen Bestandteiles mit Extrakten oder wäßrigen Suspensionen der zerriebenen Wurzel durchgeführt. Im Jahre 1886 erfolgte die Feststellung, daß die Tubawurzel eine ungewöhnlich starke Giftwirkung gegenüber Insekten besitzt, und daß die Droge vielleicht zur Schädlingsbekämpfung geeignet sein würde.

Im Jahre 1902 isolierte Kazuo Nagai[2]) aus der Wurzel von Derris chinensis einen Stoff in farblosen, tafelförmigen Krystallen und gab ihm den Namen *Rotenon.* Im Jahre 1911 hat W. Lenz[3]) aus der Wurzel der Derris elliptica einen Stoff isoliert, dem er den Namen „*Derrin*" gab, und 1917 berichtete Ishikawa[4]) über einen krystallisierten Giftstoff der Derris elliptica, den er *Tubatoxin* nannte. Bei späteren Untersuchungen hat es sich gezeigt, daß diese Stoffe *identisch* sind und den physiologisch wirksamen Bestandteil der Tubawurzel darstellen. Während sich in der älteren Literatur hauptsächlich der Name Tubatoxin findet, wird heute das Gift der Derris allgemein als Rotenon bezeichnet.

Ausführliche physiologische Arbeiten über die Derriswurzel sind während des Krieges in England und Amerika durchgeführt worden; sie haben ergeben, daß Rotenon sowohl auf Insekten, wie auch auf Wirbeltiere giftig wirkt. Rotenon scheint auf das Nervensystem zu wirken. 0,00125 g Rotenon sind bei subkutaner Verabreichung für 100 g Ratte tödlich.[5])

Die ersten chemischen Untersuchungen über das krystallisierte Rotenon stammen von Kazuo Nagai; er erteilte dem Rotenon die Formel $C_{16}H_{16}O_5$ und bewies durch Darstellung eines Phenylhydrazons, daß es eine Carbonylgruppe enthält. Ishikawa schrieb dem Rotenon die um zwei H-Atome reichere Formel $C_{16}H_{18}O_5$ zu; er stellte fest, daß es optisch aktiv ist und Fehlingsche und Tollenssche Lösung reduziert. Kariyone[6]) fand im Rothenon Methoxyl;

[1]) Im Drogenhandel als „*Tubawurzel*" bezeichnet.

[2]) Journ. Chem. Soc. Tokio 23, 740 (1902).

[3]) Ar. 249, 298 (1911). [4]) Chem. Abstr. 1917, 2370.

[5]) Ausführliches über die physiologische Wirkung des Rotenons, sowie das vollständige Verzeichnis der Literatur findet sich in der Dissertation von A. Butenandt, Göttingen 1928.

[6]) Kariyone u. Atsume, Journ. Pharm. Soc. Japan **1923**, 491; **1924**, 514; **1925**, 519.

Digitized by Google

er vermochte ferner an Rotenon 1 Mol. H_2 oder 1 Mol. Halogenwasserstoff zu addieren und bewies dadurch das Vorhandensein einer Doppelbindung. Das durch Hydrierung gebildete *Dihydro-rotenon* lieferte ihm wie das Rotenon selbst ein Oxim. Er machte ferner die sehr wichtige Beobachtung, daß das Rotenon durch starke Laugen gespalten wird und dabei eine Säure $C_{12}H_{12}O_4$ liefert, die den Namen *Tubasäure* erhalten hat. Die Tubasäure enthält eine Doppelbindung und eine acetylierbare Hydroxylgruppe, der auf Grund der Eisenchloridreaktion Phenolcharakter zugeschrieben wird. Durch vorsichtige Alkalischmelze soll Tubasäure in die isomere *Rotensäure* übergehen.

Bei der Spaltung des Dihydro-rotenons mit Alkalien erhielt Kariyone eine *Dihydro-tubasäure*, die identisch ist mit der bei der katalytischen Hydrierung der Tubasäure entstehenden Verbindung.

Takei[1]) endlich änderte die Formel des Rotenons nochmals und bevorzugte den Ausdruck $C_{19}H_{18}O_5$ [2]); er fand, daß sich Rotenon mit verschiedenen Reagenzien isomerisieren läßt; bei vorsichtiger Oxydation mit Chromsäureanhydrid erhielt er ein gelbes „*Lacton*" vom Schmelzp. 233°, das die Formel $C_{18}H_{16}O_5$ besitzen soll; bei energischer Oxydation das gelbe krystallisierte *Rotenonon* $C_{17}H_{14}O_5$, das er durch Laugen in eine *Oxysäure* $C_{17}H_{16}O_6$ und durch Zinkstaub und Essigsäure in ein krystallisiertes *Derivat* $C_{17}H_{16}O_5$ überführte.

Wie schon aus dem Methoxylgehalt des Rotenons hervorgeht, sind die früheren, von den japanischen Forschern für das Rotenon und seine Umwandlungsprodukte aufgestellten Molekularformeln unrichtig, denn ein Methoxylgehalt von 15,7 Proc. ist mit einer Formel $C_{19}H_{18}O_5$ nicht in Einklang zu bringen. Aus den von mir durchgeführten Analysen, Methoxyl- und Molekulargewichtsbestimmungen des Rotenons und zahlreicher Derivate ergibt sich für das Rotenon mit Sicherheit die Formel $C_{23}H_{22}O_6$.

[1]) Bio. Z. 157, 1—15 (1925).

[2]) Inzwischen hat Takei (a. a. O.) die in vorliegender Arbeit aufgestellte Rotenonformel $C_{23}H_{22}O_6$ bestätigt.

Digitized by Google

Die Funktion der Sauerstoffatome.

Rotenon reagiert neutral. Von den sechs Sauerstoffatomen des Rotenons liegen zwei in Form von Methoxylgruppen vor, die gegen Alkali und Säuren beständig sind; ein weiteres ist in einer Carbonylgruppe enthalten. Die drei übrigen Sauerstoffatome lassen sich durch Reagenzien nicht nachweisen. Das Vorhandensein einer Hydroxylgruppe erscheint ausgeschlossen, da das Rotenon mit Methylmagnesiumjodid kein Methan entwickelt und weder von Diazo-methan, noch von Essigsäure-anhydrid angegriffen wird. Von den drei nicht charakterisierbaren Sauerstoffatomen ist eins vielleicht oxydartig gebunden, während die beiden anderen einer Lactongruppe angehören; zwar läßt sich diese im Rotenon selbst nicht sicher nachweisen, weil das Rotenon durch Laugen weitgehend zersetzt wird, dagegen zeigen die dem Rotenon und Dihydrorotenon entsprechenden sekundären Alkohole (Rotenol und Dihydrorotenol) das Verhalten von Lactonen; zum anderen läßt sich Rotenon durch Hydrierung in konzentriert-ammoniakalischer Lösung in eine Carbonsäure von der Formel $C_{23}H_{26}O_6$ überführen.

Die Zahl der Doppelbindungen.

Wie schon Kariyone festgestellt hat, läßt sich im *Rotenon* durch *katalytische Hydrierung* nur *eine* Doppelbindung nachweisen. Bei *energischer Hydrierung* konnte ich auch die Ketogruppe reduzieren[1]); das dadurch entstehende *Dihydro-desoxy-rotenon* $C_{23}H_{26}O_5$ ist nicht weiter zu hydrieren; es muß schwer hydrierbare aromatische Ringsysteme enthalten, denn aus dem Wasserstoffgehalt des Rotenons ist zu schließen, daß außer der aliphatischen Doppelbindung wahrscheinlich zwei Benzolringe im Molekül vorhanden sind. Der Kohlenwasserstoff, der dem Dihydrorotenon zugrunde liegt, hat je nach der Bindungsart der

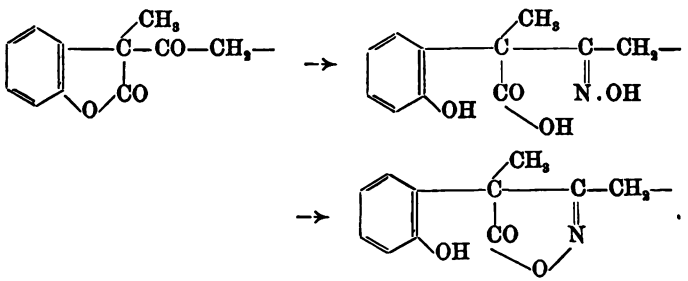
[1]) Die leichte Reduzierbarkeit der Ketogruppe deutet darauf hin, daß sie in Nachbarschaft zu einem aromatischen Ring oder zu einer Doppelbindung steht.

Digitized by Google

Sauerstoffatome die Formel $C_{21}H_{28}$ oder $C_{21}H_{26}$, besitzt also 16 oder 18 Wasserstoffatome weniger als ein Paraffin. Das Weniger an 16 Wasserstoffatomen kann durch das Vorhandensein zweier nicht kondensierter Benzolringe bedingt sein, an welche Lacton- oder Oxydringe angeheftet sein können.

Isomere Carbonylderivate.

In schwach saurer Lösung entstehen aus Rotenon Oxime und Hydrazone, die in verdünntem Alkali unlöslich sind und sich mit Eisenchlorid nicht färben. Behandelt man Rotenon mit Ketonreagenzien in Gegenwart von Alkali, so erhält man Derivate der Carbonylgruppe, die den in essigsaurer Lösung dargestellten Derivaten isomer sind, aber sich von ihnen dadurch unterscheiden, daß sie phenolischen Charakter besitzen. Sie sind leicht löslich in Alkali, geben mit Eisenchlorid eine Färbung und verbrauchen bei der Titration mit Kalilauge und Phenol-phtalein als Indicator nur kleine Mengen Alkali. Der verschiedenartige chemische Charakter der beiden Gruppen isomerer Ketonderivate läßt sich nicht durch Stereoisomerie deuten; es ist wahrscheinlich, daß bei der Reaktion in alkalischer Lösung ein Oxydring unter Bildung einer Phenolgruppe aufgespalten wird, und daß sich unter Abspaltung von Wasser ein neues Ringsystem bildet, wie es z. B. durch folgende Formulierung — rein schematisch — angedeutet wird:



Nachweis einer Methylengruppe.

Läßt man auf Rotenon in Eisessiglösung *Äthylnitrit* und Salzsäure einwirken, so entsteht ein intensiv gelb ge-

Digitized by Google

färbter Stoff von der Molekularformel $C_{23}H_{20}O_7$; er entsteht also aus Rotenon unter Ersatz einer CH_2-Gruppe durch eine CO-Gruppe; da Dihydro-rotenon und Rotenonhydrochlorid in gleicher Weise mit salpetriger Säure reagieren, also eine Beteiligung der Doppelbindung an der Reaktionsfolge nicht statt hat, ist es wohl nicht zweifelhaft, daß *eine reaktionsfähige Methylengruppe in α-Stellung zur Carbonylgruppe* unter intermediärer Bildung einer Isonitrosogruppe reagiert, und daß das gelb gefärbte Reaktionsprodukt ein *1,2-Diketon* darstellt.[1])

Für die Diketonnatur des Stoffes spricht sein Verhalten gegen Alkalien, durch deren Wirkung er unter Aufnahme von 1 Mol. Wasser in eine farblose *Monocarbonsäure* $C_{23}H_{22}O_8$ übergeht, die auch einen krystallisierten Methylester liefert. Es ist ausgeschlossen, daß die farblose Säure noch die α-Diketonnatur besitzt; ihre Entstehung wird durch Benzilsäureumlagerung des Diketons gedeutet.

Einwirkung von Zinkstaub und Alkali auf Rotenon.

Behandelt man Rotenon mit Zinkstaub und Alkali, so entsteht neben einer *Verbindung* $C_{21}H_{22}O_6$, die weiter unten besprochen wird, ein farbloser neutraler *Stoff* $C_{23}H_{24}O_6$. Er enthält keine nachweisbare Ketogruppe mehr, entwickelt aber mit Methylmagnesiumjodid 1 Mol. Methan. Vielleicht handelt es sich um den sekundären Alkohol des Rotenons, um das *Rotenol*. Bei der Hydrierung mit Platinkatalysator nimmt der Stoff 1 Mol. Wasserstoff auf und geht über in das *Dihydro-rotenol* $C_{23}H_{26}O_6$, das auch aus Dihydro-rotenon mit Zinkstaub und Alkali als einzig faßbares Reaktionsprodukt zu erhalten ist. Rotenol und Dihydro-rotenol zeigen gegenüber Laugen das Verhalten von Lactonen.

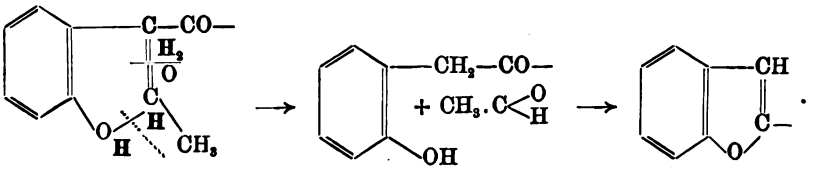
Neben Rotenol entsteht bei der reduktiven Alkalispaltung des Rotenons als weiteres Reaktionsprodukt ein

[1]) Das Diketon $C_{23}H_{20}O_7$ ist wahrscheinlich mit dem von Takei dargestellten *Rotenonon* identisch (a. a. O.), doch hat sich die Identität der beiden Stoffe bisher nicht mit voller Sicherheit ermitteln lassen (vgl. experim. Teil).

Digitized by Google

gelb gefärbter Stoff $C_{21}H_{22}O_6$, der *Derritol* heißen soll. Er besitzt den Charakter eines Phenols, gibt mit Ferrichlorid eine Farbreaktion, besitzt noch beide Methoxylgruppen und eine Ketogruppe und läßt nach der Methode von Zerewitinoff zwei aktive Wasserstoffatome erkennen. Bei der Destillation spaltet Derritol Wasser ab unter Bildung eines *Anhydro-derivates* $C_{21}H_{20}O_5$, das keine charakteristische Färbung mit Eisenchlorid zeigt, keine nachweisbare Ketogruppe mehr enthält, sich zu einem Monoacetyl-derivat acetylieren läßt und leicht 1 Mol. Wasserstoff addiert. Gegen verseifende Agenzien ist Anhydro-derritol stabil.

Bei der reduktiven Alkalispaltung des Dihydro-rotenons hat sich ein entsprechender Stoff nicht isolieren lassen, da bei dieser Reaktion aber 60 Proc. des Ausgangsstoffes nicht in krystallisierter Form zu fassen ist, läßt sich ein sicherer Schluß, ob die Doppelbindung für den Übergang des Rotenons in Derritol verantwortlich ist, nicht daraus ziehen. Immerhin ist es wahrscheinlich, daß der Verlust der zwei Kohlenstoffatome durch eine hydrolytische Abspaltung an einer Doppelbindung erfolgt, die in α-Stellung zur Carbonylgruppe steht. Eine der möglich erscheinenden Formulierungen sei durch folgendes Schema wiedergegeben:



Rotenon Derritol Anhydro-derritol

Einwirkung von Alkalien auf Rotenon.

Beim Kochen des Rotenons mit Alkalien entsteht neben kleinen Mengen hochmolekularer, saurer oder neutraler Stoffe als charakteristisches Abbauprodukt die *Tubasäure* $C_{12}H_{12}O_4$ in einer Ausbeute von 4 Proc. Tubasäure hat die Eigenschaften einer Phenol-carbonsäure, sie ist titrierbar, enthält eine acetylierbare Phenolgruppe, die aber mit Diazo-methan nicht methylierbar ist, also wahrscheinlich

Digitized by Google

di-*ortho*-substituiert ist, und ein viertes durch Reagenzien nicht nachweisbares Sauerstoffatom. Tubasäure enthält die ursprüngliche Doppelbindung des Rotenons; durch Hydrierung geht sie in *Dihydro-tubasäure* über, die auch durch Alkalispaltung aus Dihydro-rotenon zu erhalten ist.

Bei der Abspaltung der Tubasäure aus Rotenon handelt es sich nicht um die Verseifung eines Esters, denn das Dihydro-desoxy-rotenon, $C_{23}H_{26}O_5$, das die Doppelbindung und die Ketogruppe nicht mehr enthält, wird selbst bei 130° von 10-proc. alkoholischer Kalilauge nicht angegriffen. Die Entstehung der Dihydro-tubasäure aus Dihydro-rotenon, das noch die Ketogruppe, aber nicht mehr die Doppelbindung enthält, zeigt, daß für die Spaltbarkeit des Rotenons durch Alkalien nicht die Doppelbindung, sondern die Carbonylgruppe maßgebend ist.

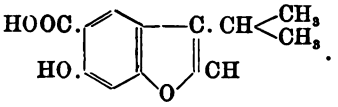
Leider ist es bisher nicht gelungen, das neben der Tubasäure entstehende Spaltprodukt, das vielleicht einen Benzolring mit zwei Methoxylgruppen enthält, zu fassen; zum anderen entsteht die Tubasäure in so geringer Ausbeute, daß eine Ermittlung ihrer Konstitution bisher nicht in Angriff genommen werden konnte. Doch läßt ihre Entstehung bei der alkalischen Spaltung für die Beurteilung des Gesamtmoleküls einige Schlüsse zu:

1. Tubasäure enthält einen methoxylfreien Benzolring. 2. An diesen Benzolring muß sich im Rotenon mindestens ein Oxydring angliedern, der durch die Aufspaltung mit Alkali die phenolische Hydroxylgruppe liefert. 3. Die beiden, im Rotenon anzunehmenden Benzolringe sind durch eine Kette von Kohlenstoffatomen getrennt. 4. Da die Aufspaltung des Rotenons an der Carbonylgruppe erfolgt und das Aufspaltungsprodukt 12 Kohlenstoffstome enthält, so wird die Oxogruppe des Rotenons am 12. Kohlenstoffatom haften. 5. Die Alkalispaltung eines gesättigten Ketons zu einer Phenol-carbonsäure läßt sich nur verstehen, wenn man annimmt, daß im Rotenon und Dihydro-rotenon die Gruppierung eines β-Ketosäure-lactons oder eines β-Diketons vorhanden ist.

Durch gelinde Alkalischmelze geht die Tubasäure in

Digitized by Google

die isomere *Rotensäure* über, für die Takei in seiner letzten Arbeit Formel I aufstellt.

I 

Sie entspricht im wesentlichen einem Formeltyp, den ich in meiner Dissertation für Tubasäure angegeben habe. Die Rotensäureformel von Takei berücksichtigt zwei seiner neuen Befunde: 1. die leichte Decarboxylierung der Rotensäure und 2. die Entstehung von Isobuttersäure bei ihrer Oxydation mit Permanganat.[1])

Die Dehydrierung des Rotenons.

Rotenon läßt sich bei vorsichtiger Oxydation mit Kaliumpermanganat, Chromsäure, Kaliumferricyanid, Jod, Benzopersäure dehydrieren; es geht dabei leicht in einen gelb gefärbten Stoff vom Schmelzp. 218° über, der zwei Wasserstoffatome weniger enthält als Rotenon, also die Formel $C_{23}H_{20}O_6$ besitzt. Diese Dehydrierung geht augenscheinlich sehr leicht vor sich, und das *Dehydro-rotenon* ist wahrscheinlich mit dem in der Literatur häufig erwähnten „krystallisierten gelben Stoff" (Schmelzpunkt schwankend zwischen 214—233°) identisch. Die Art der Dehydrierung ist schwer zu verstehen, die Rotenonformel schließt das Vorhandensein eines Dihydro-benzolringes aus; ein mit der Formel in Einklang zu bringender Dihydro-naphtalinring läßt viele Reaktionen unverständlich erscheinen.

Das Dehydro-rotenon besitzt deshalb besonderes Interesse, weil es gegen Alkali ein völlig anderes Verhalten zeigt als Rotenon. Es wird durch Behandlung mit starkem Alkali (oder mit Zn und Alkali) nicht gespalten, sondern es geht unter Aufnahme von 2 Mol. Wasser in eine farblose Carbonsäure der Formel $C_{23}H_{24}O_8$ über. Sie ist gegen Alkali beständig, gibt mit Eisenchlorid eine blaue Farbreaktion, enthält eine Carbonylgruppe und eine leicht hy-

[1]) B. 61, 1009 (1928).

Digitized by Google

drierbare Doppelbindung. Es liegt nahe, zur Deutung ihrer Entstehung an die Aufspaltung von zwei Oxydringen zu denken, von denen der eine als Lactonring eine Carbonsäure liefert.

Dehydro-rotenon liefert ein Oxim, aber kein „Isoxim" wie Rotenon; es reduziert Fehlingsche Lösung weit schwächer als Rotenon; bisher ist es nicht geglückt, durch seine katalytische Hydrierung zum Dihydro-desoxy-rotenon zu kommen. Alle diese Reaktionen deuten darauf hin, daß im Dehydro-rotenon andere Gruppierungen vorhanden sind als im Rotenon.

Die Konstitutionsformel des Rotenons.

Über die chemische Konstitution des Rotenons läßt sich nach den bisherigen Untersuchungen zusammenfassend folgendes sagen: Rotenon besitzt die Formel $C_{23}H_{22}O_6$, enthält zwei schwer verseifbare Methoxylgruppen und eine Carbonylgruppe. Neben der Carbonylgruppe befindet sich eine CH_2-Gruppe; diese Gruppe steht in der Mitte des Moleküls. Rotenon enthält wahrscheinlich zwei durch eine Kohlenstoffkette getrennte Benzolringe, deren einer Träger von zwei Methoxylgruppen ist, ebenso ist das Vorhandensein eines Lactonringes wahrscheinlich.

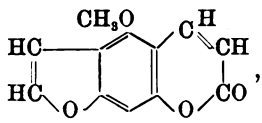
Eine Formel des Rotenons hat folgendes zu erklären: 1. die optische Aktivität, 2. die Indifferenz gegen Methylmagnesiumjodid, Eisenchlorid, Diazo-methan und Essigsäure-anhydrid, 3. die Reduktion von Fehlingscher und Tollensscher Lösung, 4. die Bildung von zwei Gruppen struktur-verschiedener Oxime und Hydrazone, 5. die leichte Dehydrierung des Rotenons zu einem Dehydro-rotenon, das unter Aufnahme von 2 Mol. H_2O zu einer Monocarbonsäure aufgespalten wird, 6. die Spaltung des Rotenons mit Zinkstaub und Alkali zum Derritol, einem gelben Phenol, das zwei C-Atome weniger enthält als Rotenon, 7. die Alkalispaltung des Rotenons zur Tubasäure, 8. das Auftreten einer Monocarbonsäure $C_{23}H_{26}O_6$ bei der Hydrierung in ammoniakalischer Lösung.

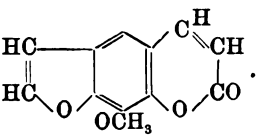
Die bisherigen Versuchsresultate reichen nicht aus,

Digitized by Google

um eine Formel zu finden, die alle diese Reaktionen zu deuten erlaubte. Über Versuche in dieser Richtung vgl. meine Dissertation.

Bemerkenswert ist es, daß sich wichtige physiologische Eigenschaften, insbesondere die zentrale Wirkung auf den Fischorganismus bei zwei Stoffen finden, die in ihrem chemischen Grundcharakter wohl dem Formeltyp des Rotenons nahe stehen, wenn sie auch einfacher gebaut sind. Es sind dies die beiden isomeren Cumarin-cumarone *Bergapten* (II) und *Xanthotoxin* (III).[1])

II 

III 

Herrn Professor Dr. Windaus bin ich für seine Unterstützung und vielseitige Anregung bei der Durchführung der vorliegenden Arbeit zu großem Dank verpflichtet.

Beschreibung der Versuche.

Teilweise mitbearbeitet von O. Linsert u. D. Botschwar.)

Rotenon.[2])

Rotenon ist eine weiße, krystalline Substanz von Schmelzp. 163°[3]); es krystallisiert aus verdünntem Aceton in Blättchen, aus Alkohol in Blättchen oder Nadeln.

Rotenon ist im Hochvakuum unzersetzt destillierbar; es geht bei 0,5 mm Quecksilber und 210—220° als schwach gelb gefärbtes Öl über, das beim Erkalten glasig erstarrt, aus Alkohol oder Aceton leicht krystallisiert und das, in glasigem Zustande verbrannt, dieselben Analysenresultate liefert wie krystallisiertes Rotenon. Beim Kochen mit ver-

---

[1]) Pomeranz, M. 12, 379 (1891); 14, 29 (1893); Thoms, B. 44, 3325 (1911); 45, 3705 (1912).

[2]) Der Firma F. Hoffmann-La Roche & Co. in Basel, die das Material für die Untersuchung zur Verfügung stellte, spreche ich für ihr Entgegenkommen meinen verbindlichsten Dank aus.

[3]) Alle Schmelzpunkte sind unkorrigiert.

Digitized by Google

dünnter alkoholischer Salzsäure bleibt Rotenon unverändert; mit konz. Salzsäure liefert es Rotenonhydrochlorid (Schmelzpunkt 194°).

5,044 mg Subst.: 12,935 mg CO_2, 2,510 mg H_2O. — 3,687, 4,296 mg Subst.: 4,350, 3,687 mg AgJ.

$C_{23}H_{22}O_6$	Ber.	C 70,03	H 5,63	OCH_3 15,7
	Gef.	„ 69,96	„ 5,57	„ 15,4, 15,6.

Derivate der Carbonylgruppe.

Rotenon-oxim.[1]) 0,2 g Rotenon werden mit 0,2 g Hydroxylaminacetat in alkoholischer Lösung nach Zugabe von einigen Tropfen Eisessig 8—10 Stunden zum Sieden erhitzt. Beim Erkalten krystallisiert das Oxim in weißen Nadeln, die — aus Alkohol umkrystallisiert — bei 249° schmelzen. Ausbeute 80 Proc. d. Th. — Rotenon-oxim ist neutral, in Alkali unlöslich; es gibt mit Ferrichlorid keine Farbreaktion; durch Kochen mit 5 proc. alkoholischem Kali ist Rotenonoxim nicht zu verändern.

4,174 mg Subst.: 0,124 ccm N (18,5°, 739,5 mm). — 5,100 mg Subst.: 12,630 mg CO_2, 2,580 mg H_2O. — 3,730 mg Subst.: 4,200 mg AgJ.

$C_{23}H_{23}O_6N$	Ber.	C 67,46	H 5,66	N 3,42	OCH_3 15,1
	Gef.	„ 67,54	„ 5,66	„ 3,39	„ 14,9.

Rotenon-hydrazon. 0,2 g Rotenon werden mit 0,2 g Hydrazinhydrat in 15 ccm Alkohol als Lösungsmittel nach dem Ansäuern mit Eisessig 1 Stunde zum Sieden erhitzt. Beim Erkalten krystallisiert das Hydrazon in weißen Nadeln, die, aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, bei 258° unter Zersetzung schmelzen. Ausbeute 70 Proc. d. Th. Rotenonhydrazon ist in Alkali unlöslich und gibt mit Ferrichlorid keine Farbreaktion.

4,851 mg Subst.: 11,970 mg CO_2, 2,70 mg H_2O. — 3,890 mg Subst.: 4,35 mg AgJ. — 3,800 mg Subst.: 0,231 ccm N (18,5°, 739,5 mm).

$C_{23}H_{24}O_5N_2$	Ber.	C 67,61	H 5,92	N 6,86	OCH_3 15,2
	Gef.	„ 67,30	„ 6,22	„ 6,93	„ 14,8.

[1]) Kariyone, Journ. Pharm. Soc. Japan 1923, 491. Die Darstellung des Rotenon-oxims ist hier nochmals angeführt, weil die gefundenen Analysenzahlen von den durch Kariyone ermittelten Werten verschieden sind.

Digitized by Google

Isomere Derivate der Carbonylgruppe.

Rotenon-isoxim. 1 g Rotenon wird mit 1 g Hydroxylamin-hydrochlorid und 1,5 g Kaliumhydroxyd in verdünnt alkoholischer Lösung 1 Stunde auf dem Wasserbade erwärmt. Nach dem Ansäuern der Reaktionslösung mit Essigsäure krystallisiert beim Erkalten ein Rohprodukt vom Schmelzp. 201—208° in einer Ausbeute von 25 Proc. d. Th. Durch häufiges Umkrystallisieren erhält man lange weiße Nadeln vom Schmelzp. 230°, leicht löslich in heißem Aceton; unlöslich in kaltem, schwer löslich in heißem Alkohol; unlöslich in wäßrigem Natriumcarbonat; leicht löslich in heißer wäßriger Natronlauge. Der Stoff ist nicht titrierbar, er zeigt phenolischen Charakter; seine alkoholische Lösung gibt mit Ferrichlorid eine blauschwarze Färbung.[1])

4,386 mg Subst.: 0,129 ccm N (17,5°, 756,5 mm). — 5,296 mg Subst.: 13,090 mg CO_2, 2,70 mg H_2O.

$C_{23}H_{25}O_6N$	Ber.	C 67,46	H 5,66	N 3,42
	Gef.	„ 67,41	„ 5,70	„ 3,44.

Rotenon-iso-hydrazon. 0,2 g Rotenon werden mit 0,2 g Hydrazinhydrat und 2 ccm $^n/_{10}$-wäßriger Kalilauge in alkoholischer Lösung 1 Stunde auf dem Wasserbad erwärmt. Nach dem Ansäuern mit Essigsäure krystallisiert aus der erkaltenden Lösung das Rotenon-iso-hydrazon in weißen Nadeln, die aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert werden. Schmelzp. 229°. Das Rotenon-iso-hydrazon gibt mit Ferrichlorid eine blaugrüne Färbung und ist leicht löslich in Alkali.

5,109 mg Subst.: 12,660 mg CO_2, 2,78 mg H_2O. — 3,232 mg Subst.: 0,196 ccm N (15,3°, 739,5 mm). — 3,689 mg Subst.: 4,13 mg AgJ.

$C_{23}H_{24}O_5N_2$	Ber.	C 67,61	H 5,92	N 6,86	OCH_3 15,2
	Gef.	„ 67,58	„ 6,08	„ 6,98	„ 14,8.

Rotenon-iso-phenylhydrazon[2]) 0,2 g Rotenon werden mit 2 ccm Phenylhydrazin in 45 ccm Alkohol als Lösungsmittel

[1]) In den Mutterlaugen des Isoxims 230° findet sich ein Stoff gleicher Elementarzusammensetzung vom Schmelzp. 208°. Seine Einheitlichkeit ist nicht sicher erwiesen.

[2]) Das normale Rotenon-phenylhydrazon ist von Kariyone (a. a. O.) dargestellt. Schmelzp. 255°, nach Takei 245°.

Digitized by Google

unter Zusatz von 10 ccm 2 n-Kalilauge 1 Stunde auf dem Wasserbad erwärmt. Nach dem Ansäuern mit Essigsäure krystallisiert das Rotenon-iso-phenylhydrazon in weißen Nadeln, die aus Essigester–Alkohol umkrystallisiert werden. Schmelzpunkt 203°. Das Derivat löst sich nicht in wäßrigem Alkali; doch leicht in alkoholischem Alkali, obwohl es in kaltem Alkohol unlöslich und in heißem Alkohol schwer löslich ist. Es reagiert neutral, ist nicht titrierbar. Mit Ferrichlorid gibt es eine braungelbe Farbreaktion.

4,734 mg Subst.: 12,490 mg CO_2, 2,44 mg H_2O. — 3,695 mg Subst.: 0,188 ccm N (18,8°, 745,5 mm).

$C_{29}H_{28}O_5N_2$	Ber.	C 71,87	H 5,83	N 5,79
	Gef.	„ 71,98	„ 5,77	„ 5,84.

Reduktion des Rotenons.

Dihydro-rotenon.[1]) 1 g Rotenon wird in Acetonlösung mit 0,5 g Palladium–Baryumsulfatkatalysator bis zur Aufnahme von 1 Mol. Wasserstoff (56 ccm pro Gramm) hydriert. Die Aufnahme erfolgt in wenigen Minuten. Das Rohprodukt wird durch vorsichtigen Wasserzusatz aus der Reaktionslösung gefällt und aus verdünntem Aceton umkrystallisiert. Da neben Dihydro-rotenon immer Dihydro-desoxy-rotenon entsteht, ist zur Reindarstellung häufiges Umkrystallisieren erforderlich. Ausbeute 20 Proc. d. Th. Dihydro-rotenon krystallisiert in derben Prismen vom Schmelzp. 214—216°; es ist im Hochvakuum sublimierbar bei 220°. Durch Umsatz mit salpetriger Säure entsteht aus Dihydro-rotenon ein gelbes Diketon, Schmelzp. 317° u. Zers.

Dihydro-desoxy-rotenon. 3 g Rotenon werden in Eisessiglösung mit 1 g Platinkatalysator bis zur Aufnahme von 3—3 1/2 Molen Wasserstoff hydriert. Die Reaktion dauert 2—3 Tage. Das Hydrierungsprodukt wird durch Wasserzusatz ausgefällt und durch Umkrystallisieren aus verdünntem Aceton gereinigt. Es krystallisiert in weißen Nadeln vom Schmelzp. 168°. Ausbeute 70 Proc. d. Th.

5,211 mg Subst.: 13,830 mg CO_2, 3,27 mg H_2O. — 3,584 mg Subst. 4,44 mg AgJ.

[1]) Dargestellt von Kariyone.

Digitized by Google

$C_{23}H_{26}O_5$	Ber.	C 72,28	H 6,86	OCH_3 16,24
	Gef.	„ 72,38	„ 7,02	„ 16,35.

Molekulargewichtsbestimmung nach Rast: 15,9 mg Substanz in 151,9 mg Campher ergeben eine Schmelzpunktsdifferenz $\Delta = 11°$. Daraus berechnet sich das Molekulargewicht zu 378. Theorie 382.

Dihydro-desoxy-rotenon entwickelt mit Methylmagnesiumjodid kein Methan und kann aus dem Reaktionsgemisch unverändert isoliert werden; es ist nicht acetylierbar und liefert kein Ketonderivat. Dihydro-desoxy-rotenon ist im Hochvakuum bei 220—230° unzersetzt destillierbar. Bei der Mikrozinkstaubdestillation nach Kögl[1]) erweist es sich als beständig. Durch Erhitzen mit 10-proc. alkoholischen Alkali auf 130—140° ist es nicht zu verändern.

Katalytische Reduktion des Rotenons in ammoniakalischer Lösung.

0,5 g Rotenon werden in mit Ammoniakgas gesättigtem Alkohol gelöst und mit Platinkatalysator in einer Wasserstoffatmosphäre geschüttelt. Nach Beendigung der Wasserstoffaufnahme wird die Reaktionslösung mit verdünnter Salzsäure angesäuert; durch Zusatz von Wasser wird das Reaktionsprodukt gefällt. Aus verdünntem Aceton krystallisiert es in weißen Nadeln vom Schmelzp. 206°. Der Stoff ist titrierbar, er ist leicht löslich in wäßriger Natronlauge und in siedender Natriumcarbonatlösung; mit Ferrichlorid gibt er eine schwache Blaufärbung; er ist stickstofffrei und enthält keine nachweisbare Ketogruppe.

4,940; 4,541 mg Subst.: 12,570, 11,540 mg CO_2, 2,90, 2,68 mg H_2O.

$C_{23}H_{26}O_6$	Ber.	C 69,31	H 6,58
	Gef.	„ 69,39, 69,36	„ 6,57, 6,61.

Titration: 13,030 mg Säure verbrauchen 0,605 ccm NaOH. N. F. 0,0512.

Äquivalentgewicht: Gef. 420 Ber. 398.

Derivate der Methylengruppe.

1 g Rotenon wird in Eisessig gelöst und in der Kälte mit 2 g Äthylnitrit versetzt. Unter Eiskühlung läßt man

[1]) A. 440, 33 (1924).

Digitized by Google

langsam ein Gemisch von 2 ccm konz. Salzsäure und 2 ccm Eisessig zutropfen und läßt dann das Reaktionsgemisch bei Zimmertemperatur stehen. Unter Gasentwicklung scheidet sich allmählich das Diketon aus, das aus Eisessig umkrystallisiert wird. Schmelzp. 298—300° (u. Zers.). $[\alpha]_D^{19} = -3{,}5^0$ (in Chloroform). Ausbeute 60—65 Proc. d. Th.[1]) Das Diketon ist wahrscheinlich identisch mit dem von Takei dargestellten Rotenonon (vgl. Anm. S. 258).

2,684 mg Subst.: 6,656 mg CO_2, 1,115 mg H_2O. — 3,305 mg Subst.: 3,765 mg AgJ.

$C_{23}H_{20}O_7$	Ber.	C 67,61	H 4,93	OCH_3	15,2
	Gef.	„ 67,66	„ 4,65	„	15,06.

Eine Kondensation von Rotenon mit Benzaldehyd ließ sich nicht erzielen.

Oxydation des Rotenons.

Mit *Chromsäure nach* Takei. 5 g Rotenon werden in 150 ccm Eisessig zum Sieden erhitzt. Im Verlaufe von 6 Stunden läßt man in die unter Rückfluß kochende Lösung eine Auflösung von 10 g Chromsäurehydrid in 300 ccm Eisessig eintropfen. Nach beendeter Reaktion wird der größte Teil des Eisessigs abdestilliert. Beim Erkalten der Reaktionslösung krystallisiert das Diketon *Rotenonon.* Schmelzp. 298°. Ausbeute 0,8—0,9 g. $[\alpha]_D^{17} = -3{,}7^0$ (in Chloroform).

Nach dem Abfiltrieren des Rotenonons werden die Mutterlaugen vom Eisessig befreit und mit Diazomethan verestert. Das Estergemisch wird im Hochvakuum destilliert und die bis 250° übergehende Fraktion, die ein hellgelbes Öl dargestellt, mit 5-proc. alkoholischer Kalilauge verseift. Nach dem Ansäuern mit verdünnter Salzsäure schüttelt man die Lösung wiederholt mit Äther aus und krystallisiert nach dem Trocknen und Verdampfen der ätherischen Lösung den Rückstand zunächst aus Äther-Petroläther, dann aus Wasser um. Man erhält so feine weiße Nadeln vom Schmelzp. 129°, die identisch sind mit der von Takei und von Kariyone durch alkalische Spaltung des Rotenons erhaltenen *Tubasäure.*

---

[1]) Anmerkung: Außer dem Diketon entstehen schwer von ihm zu trennende Nebenprodukte, unter denen sich wahrscheinlich Dehydrorotenon befindet. Der in meiner Dissertation beschriebene Übergang von Rotenonon im Dehydro-rotenon mit Zn und Eisessig und die Bereitung eines Rotenonon-phenylhydrazons haben sich als Irrtum erwiesen. Beide Reaktionen sind auf Begleitstoffe zurückzuführen.

Digitized by Google

Derivate des Rotenonons.

Rotenonon-dihydrazon (?). 0,1 g Rotenonon werden in alkoholischer Lösung mit überschüssigem Hydrazinhydrat $^1/_2$ Stunde auf dem Wasserbad erwärmt. Das Rotenonon geht allmählich in Lösung. Aus der mit Essigsäure angesäuerten Lösung fällt mit Wasser ein amorpher weißer Stoff, der aus verdünntem Alkohol oder Aceton umkrystallisiert wird; sechseckige Blättchen, die bei 242° schmelzen. Ausbeute 5 mg.

3,586 mg Subst.: 0,397 ccm N (20,4°, 743 mm).

$C_{28}H_{24}O_5N_4$ (?) Ber. N 12,2 Gef. N 12,6.

Perhydro-rotenonon. 0,4 g Rotenonon werden in Eisessiglösung bei 70—80° mit 0,5 g Platinkatalysator in einer Wasserstoffatmosphäre geschüttelt. Wenn beim Erkalten der Lösung kein Rotenonon mehr auskrystallisiert, wird die Hydrierung bei Zimmertemperatur fortgeführt. Der Katalysator ist wiederholt zu reaktivieren. Gegen Ende der Reaktion fallen schwach gelb gefärbte Nadeln aus. Nach dem Abdestillieren des Eisessigs im Vakuum bis zur beginnenden Krystallisation, erhält man das Perhydro-rotenonon in kleinen, schwach gelb gefärbten Nadeln, die aus Essigester umkrystallisiert werden. Schmelzp. 265—267° u. Zers. Ausbeute 20 Proc. d. Th.

2,807 mg Subst.: 7,108 mg CO_2, 1,620 mg H_2O. — 2,700 mg Subst.: 3,13 mg AgJ.

$C_{23}H_{26}O_6$	Ber. C 69,30	H 6,58	OCH_3 15,58
	Gef. „ 69,06	„ 6,46	„ 15,32.

Perhydro-rotenonon ist acetylierbar. Durch Kochen mit überschüssigem Essigsäureanhydrid in Gegenwart von Natriumacetat erhält man das Acetyl-perhydro-rotenonon, das aus Methylalkohol oder Aceton umkrystallisiert wird. Schmelzp. 245°. Ausbeute 80 Proc. d. Th. Gelb-grüne Nadeln, deren Mutterlaugen blau fluoreszieren.

5,045 mg Subst.: 12,610 mg CO_2, 2,65 mg H_2O. — 2,143 mg Subst.: 5,380 mg CO_2, 1,20 mg H_2O.

$C_{23}H_{25}O_6.COCH_3$	Ber. C 68,15		H 6,40
	Gef. „ 68,17, 68,46		„ 5,88, 627.

Digitized by Google

Alkalibehandlung des Rotenonons.[1]) 0,2 g Rotenonon werden mit 12 ccm 5-proc. alkoholischer Kalilauge 4—5 Stunden auf dem Wasserbad gekocht. Nach dem Verdampfen des Alkohols wird mit verdünnter Salzsäure angesäuert, der Niederschlag mit Äther aufgenommen. Der in Natriumcarbonatlösung lösliche Teil des Ätherextraktes bildet ein gelbes Öl, das aus Methylalhohol in weißen Nadeln krystallisiert. Schmelzp. 250°.

Titration der Säure: 8,322 mg verbrauchen 0,363 ccm $^n/_{0,0525}$-NaOH Äquivalentengewicht: 430. Theorie für $C_{23}H_{23}O_8$: 426.

Der Methylester der Oxysäure 250°, in ätherischer Lösung mit Diazomethan dargestellt, krystallisiert aus verdünntem Alkohol in weißen Nadeln vom Schmelzp. 146—147°.

2,506 mg Subst.: 5,980 mg CO_2, 1,294 mg H_2O.

$C_{24}H_{24}O_8$	Ber.	C 65,40	H 5,49
	Gef.	„ 65,11	„ 5,51.

Oxydation des Rotenons.

1. *Mit Kaliumpermanganat.* Oxydiert man Rotenon in Benzollösung mit alkalischem Permanganat in der Kälte bis eine Entfärbung nicht mehr stattfindet — 1 g Rotenon verbraucht 11 g Kaliumpermanganat —, so können aus der Reaktionslösung nur Oxalsäure neben wenig unverändertem Rotenon isoliert werden.

Löst man 0,5 g Rotenon in 25 ccm Aceton und fügt zu dieser Lösung 4 ccm 10-proc. alkoholische Kalilauge und eine wäßrige Lösung von 0,4 g Kaliumpermanganat, läßt das Reaktionsgemisch $^1/_2$ Stunde bei Zimmertemperatur stehen, so erhält man nach dem Ansäuern mit schwefliger Säure einen hellgelben flockigen Niederschlag, dessen in Soda unlösliche Anteile aus Alkohol in intensiv gelb gefärbten Nadeln krystallisieren. Der Stoff, *Dehydro-rotenon*, krystallisiert mit Krystallösungsmittel; durch Umkrystallisieren aus Chloroform–Petroläther erhält man ihn frei davon in hellgelben Nadeln vom Schmelzp. 218°.

2. *Mit Jod.* 2,5 g Kaliumacetat werden in 50 ccm Alkohol

[1]) Vgl. Takei, a. a. O.

Digitized by Google

gelöst und 1 g Rotenon wird in dieser Lösung auf dem Wasserbad zum Sieden erhitzt. Allmählich fügt man 1 g Jod in 30 ccm Alkohol zur Lösung hinzu und erwärmt noch $^1/_2$ Stunde. Beim Abkühlen der Reaktionslösung krystallisiert Dehydro-rotenon in gelben Nadeln aus. Ausbeute 0,4 g.

3. *Mit Kaliumferricyanid.* 1,5 g Rotenon werden in 75 bis 80 ccm siedendem Methylalkohol gelöst; zu der noch warmen Lösung fügt man 12 ccm 10-proc. alkoholische Kalilauge und gießt die alkalische Rotenonlösung sofort in eine Lösung von 12 g Kaliumferricyanid in 60 ccm Wasser. Man läßt das Reaktionsgemisch $^1/_2$ Stunde bei Zimmertemperatur stehen und gießt es in 200 ccm Wasser. Der hellgelbe, flockige Niederschlag wird abfiltriert und zunächst aus Alkohol, dann aus Chloroform–Petroläther umkrystallisiert: Dehydro-rotenon vom Schmelzp. 218°. Ausbeute 30 Proc. d. Th.

4. *Mit Benzopersäure.* 1 g Rotenon wird in 10 ccm Chloroform gelöst und mit einer Lösung von Benzopersäure versetzt, die 0,14 g aktiven Sauerstoff enthält. Das Reaktionsgemisch wird durch 24 Stunden bei 0° gehalten. Die Chloroformlösung wird mit verdünnter Kalilauge ausgeschüttelt, mit Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels hinterbleibt ein rotes Öl, aus dem beim Verreiben mit Methylalkohol 0,05 g gelber Nadeln krystallisieren, die aus Chloroform–Petroläther umkrystallisiert, bei 218° schmelzen (Dehydro-rotenon).

Behandlung von Rotenon mit alkoholischem Ammoniak.

Löst man Rotenon in 10-proc. alk. NH_3 und kocht 1 Stunde auf dem Wasserbad, so krystallisiert beim Erkalten der Lösung in einer Ausbeute von 25 Proc. das Dehydro-rotenon; Schmelzp. 218°.

Dehydro-rotenon ist im Hochvakuum bei 240—250° unzersetzt destillierbar, enthält eine nachweisbare Ketogruppe, läßt sich nicht acetylieren, ist in Säuren und Alkalien unlöslich, gibt mit Eisenchlorid keine charakteristische Färbung und reduziert Fehlingsche Lösung nur schwach.

Digitized by Google

5,366 mg Subst.: 13,835 mg CO_2, 2,66 mg H_2O. — 3,752, 4,880 mg Subst.: 4,40, 5,87 mg AgJ.

$C_{23}H_{20}O_6$	Ber. C 70,37	H 5,15	OCH_3 15,7	
	Gef. „ 70,31	„ 5,55	„ 15,89, 15,50.	

Oxim. Man fügt zu der alkoholischen Lösung von 0,2 g Substanz 0,14 g Hydroxylamin-hydrochlorid und versetzt die Lösung mit 10-proc. alkoholischer Kalilauge bis zur deutlich alkalischen Reaktion. Das Reaktionsgemisch wird 2 Stunden auf dem Wasserbad gekocht, mit Essigsäure angesäuert und bis zur Trübung mit Wasser versetzt. Es krystallisiert das Oxim in weißen Blättchen. Schmelzp. 200°. Es ist in Alkali unlöslich und gibt mit Eisenchlorid keine Farbreaktion.

3,165 mg Subst.: 0,099 ccm N (23,5°, 728 mm). — 5,000, 4,161, 3,692 mg Subst.: 12,380, 10,40, 9,27 mg CO_2, 2,42, 2,04, 1,82 mg H_2O.

	$C_{23}H_{21}O_6N$		
Ber. C 67,81	H 5,20	N 3,44	
Gef. „ 67,40, 68,18, 68,05	„ 5,20, 5,49, 5,51	„ 3,44.	

Alkalispaltung des Dehydro-rotenons. 0,3 g Dehydro-rotenon werden in 30 ccm 5-proc. alkoholischer Kalilauge gelöst und 5 Stunden auf dem Wasserbad zum Sieden erhitzt. Die mit verdünnter Salzsäure angesäuerte Lösung wird mit Äther ausgeschüttelt und die ätherische Lösung wird in saure und neutrale Anteile getrennt. Die in Natriumcarbonat löslichen Anteile des Ätherextraktes krystallisieren beim Verreiben mit Methylalkohol; nach dem Umkrystallisieren aus Aceton–Wasser erhält man eine in weißen Blättchen krystallisierende Oxyketo–Carbonsäure vom Schmelzp. 152°. Die alkoholische Lösung der Säure gibt mit Eisenchlorid eine rotviolette Färbung; beim Kochen mit Essigsäureanhydrid erhält man in geringer Ausbeute ein Acetylderivat vom Schmelzp 112°.

Titration der Säure 152°: 11,99 mg verbrauchen 0,57 ccm NaOH vom N. F. 0,050. Daraus berechnet sich ein Äquivalentgewicht von 421. Theorie für $C_{33}H_{24}O_8$: 428.

4,689, 3,546, 5,076 mg Subst.: 11,080, 8,41, 11,99 mg CO_2, 2,38, 1,71, 2,35 mg H_2O. — 4,48, 4,792 mg Subt.: 4,90, 5,185 mg AgJ.

	$C_{23}H_{24}O_8$		
Ber. C 64,45	H 5,65	OCH_3 14,49	
Gef. „ 64,44, 64,68, 64,42	„ 5,68, 5,40, 5,18	„ 14,30, 14,45.	

Digitized by Google

Oxim der Oxy-keto-carbonsäure 152°. 0,1 g Säure wird mit 0,1 g Hydroxylamin-acetat in alkoholischer Lösung 2 Stunden auf dem Wasserbad zum Sieden erhitzt. Aus der mit Wasser verdünnten Reaktionslösung krystallisiert das Oxim in sehr feinen Nadeln, die, aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, sich bei 140° langsam zersetzen.

3.839 mg Subst.: 0,109 ccm N (20°, 747,5 mm). — 5,359, 2,420, 4,576 mg Subst.: 12,250, 5,52, 10,45 mg CO_2, 2,80, 1,28, 2,30 mg H_2O.

	$C_{23}H_{25}O_8N$		
Ber.	C 62,29	H 5,68	N 3,16
Gef.	„ 62,34, 62,21, 62,28	„ 5,68, 5,92, 5,62	„ 3,25.

Katalytische Hydrierung der Säure 152°. 0,1 g Säure werden in Eisessiglösung mit 0,1 g Platinkatalysator in einer Wasserstoffatmosphäre geschüttelt. Nach beendeter Wasserstoffaufnahme wird das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert und der Rückstand aus verdünntem Eisessig umkrystallisiert. Die erhaltene Säure krystallisiert in weißen Nadeln vom Schmelzp. 168°. Ihre alkoholische Lösung gibt keine Farbreaktion mit Ferrichlorid.

3,327 mg Subst.: 7,840 g CO_2, 1,91 mg H_2O.

$C_{23}H_{26}O_8$	Ber. C 64,16	H 6,09
	Gef. „ 64,29	„ 6,42.

Derivate der Tubasäure.

Durch Alkalibehandlung des Rotenons nach Kariyone und Takei entsteht *Tubasäure* vom Schmelzp. 129°. *Tubasäure* destilliert im Hochvakuum bei 130—140°, ist optisch inaktiv, enthält keine OCH_3-Gruppe und keine nachweisbare Ketogruppe. Gegen mehrstündiges Kochen mit Zinkstaub und 5-proc. Kalilauge ist sie beständig. Mit Eisenchlorid gibt ihre wäßrige Lösung eine blaue Farbenreaktion. Tubasäure ist durch 1 stündiges Kochen mit Essigsäureanhydrid acetylierbar, die *Mono-acetyl-tubasäure* schmilzt bei 133°.[1])

4,903 mg Subst.: 11,740 mg CO_2, 2,30 g H_2O.

$C_{12}H_{12}O_4$	Ber. C 65,43	H 5,50
	Gef. „ 65,30	„ 5,25.

*Molekulargewichts*bestimmung nach Rast: 3,4 mg Subst. in 72,6 mg Campher ergeben eine Schmelzpunktsdepression von $\Delta = 8{,}5°$.

Mol.-Gew.: Gef. 220 Ber. für $C_{12}H_{12}O_4$ 220.

[1]) Vgl. Kariyone, a. a. O.

Digitized by Google

Titration: 4,383 mg Säure verbrauchen 0,400 ccm Natronlauge vom N. F. 0,0478.

Äquivalentgewicht: Gef. 229 Ber. 220.

Tubasäure-methylester[1]) wird durch Einwirkung von überschüssigem Diazomethan auf die ätherische Lösung der Tubasäure gewonnen. Aus verdünntem Methylalkohol krystallisiert er in derben Nadeln, Schmelzpunkt 48°, die in Äther und Petroläther leicht löslich sind und im Hochvakuum bei 120° destillieren.

3,527 mg Subst.: 3,65 mg AgJ. — 2,846 g Subst.: 6,947 mg CO_2, 1,602 mg H_2O.

$C_{12}H_{11}O_3(OCH_3)$	Ber. C 66,64	H 6,03	OCH_3 13,24
	Gef. „ 66,61	„ 6,30	„ 13,65.

*Molekulargewichts*bestimmung nach Rast: 4,3 mg Subst. gelöst in 45,1 mg Campher geben eine Schmelzpunktsdepression $\Delta = 16°$. Daraus berechnet sich das Mol.-Gew. des Esters zu 238. Ber. 234.

Dihydrotubasäure.[1]) 0,2 g Tubasäure werden mit 0,2 g Platinkatalysator in Eisessiglösung hydriert. Es erfolgt die Aufnahme von 1 Mol. Wasserstoff. Versetzt man die Reaktionslösung vorsichtig mit Wasser, so fällt Dihydrotubasäure krystallin aus. Ausbeute: 10 Proc. d. Th. Sie wird aus verdünntem Eisessig umkrystallisiert. Schmelzpunkt 166°. Dihydrotubasäure ist durch Sublimation zu reinigen.

2,748 mg Subst.: 6,484 mg CO_2, 1,652 mg H_2O.

$C_{12}H_{14}O_4$	Ber. C 64,85	H 6,35
	Gef. „ 64,37	„ 6,73.

Dihydrotubasäure entsteht nicht aus Tubasäure durch Reduktion mit Aluminiumamalgam, doch gewinnt man sie nach Kariyone durch Alkalibehandlung des Dihydro-rotenons.

Reduktive Alkalispaltung des Rotenons.

1 g Rotenon wird in 30 ccm Äthylalkohol zum Sieden erhitzt und mit 2 g Zinkstaub versetzt. In die siedende Lösung läßt man allmählich 10 ccm 10-proc. Kalilauge eintropfen. Die Lösung färbt sich dabei gelb. Nach 4 bis 5stündigem Kochen wird vom Zinkstaub abfiltriert, mit verdünnter Salzsäure angesäuert, mit Äther ausgeschüttelt und die ätherische Lösung in saure und neutrale Anteile getrennt. Nach dem Trocknen und Verdampfen der ätherischen Lösungen hinterbleiben Öle, die beim Verreiben mit Methylalkohol krystallisieren.

[1]) Vgl. Kariyone a. a. O.

Digitized by Google

Das in wäßrigem Alkali lösliche Reaktionsprodukt, das *Derritol*, wird aus Methylalkohol, Aceton–Petroläther oder Chloroform–Petroläther umkrystallisiert. Es krystallisiert in intensiv gelb gefärbten Nadeln vom Schmelzp. 161°. Die Ausbeute beträgt 32 Proc. Das Derritol ist leicht löslich in Alkalien, unlöslich in wäßriger Sodalösung; es ist nicht titrierbar. Mit Eisenchlorid gibt es in alkoholischer Lösung eine blaurote Farbreaktion. Beim 7 stündigen Kochen mit 25-proc. alkoholischem Alkali sind 60 Proc. an Derritol zurückzugewinnen, doch konnte die Bildung einer geringen Menge einer petroläther- und wasserlöslichen Säure, deren Lösung mit Eisenchlorid eine Violettfärbung gibt, beobachtet werden.

Nach der Methode von Zerewitinoff entwickelt Derritol mit Methyl-Magnesium-Jodid 2 Mol. Methan:

0,1098 g gaben 15,18 ccm Methan (Normalvol.).
Für $C_{21}H_{20}O_6$ Gef.: 2,28 aktive H-Atome.

5,240, 4,950, 3,773, 4,629 mg Subst.: 13,010, 12,315, 9,44, 11,62 mg CO_2, 2,74, 2,73, 2,15, 2,57 mg H_2O. — 5,020, 2,010, 3,992, 4,426 mg Subst.: 6,32, 2,53, 4,991, 5,580 mg AgJ. [1])

$C_{21}H_{22}O_6$	Ber. C 68,07		H 5,99		OCH_3 16,7		
	Gef. „ 67,71, 67,85		„ 5,85, 6,17		„ 16,5,		16,65
	Gef. „ 68,24, 68,46		„ 6,38, 6,21		„ 16,64,		16,63.

Das in wäßrigem Alkali unlösliche Reaktionsprodukt der reduktiven Spaltung wurde aus Methylalkohol, Aceton, Aceton–Petroläther, verdünntem Alkohol, verdünntem Eisessig, Essigester–Petroläther umkrystallisiert. Es krystallisiert in weißen Nadeln, die auch bei wiederholtem Umkrystallisieren ihren unscharfen Schmelzpunkt von 115 bis 120° nicht ändern. Im Hochvakuum destilliert der Stoff unzersetzt bei 200—210°, aus Methylalkohol umkrystallisiert, zeigt auch das Destillat den Schmelzp. 115—120°. Der neutrale Stoff, der als *Rotenol* bezeichnet sei, gibt kein Keton- und kein Acetylderivat.

Nach der Methode von Zerewitinoff entwickelt er mit Methyl-Magnesium-Jodid 1 Mol. Methan:

[1]) Herrn Hofrat Pregl, Graz, bin ich für die Ausführung einiger Mikroanalysen vom Derritol und seinen Derivaten zu Dank verpflichtet.

Digitized by Google

0,2110, 0,1218 g gaben 13,50, 9,05 ccm Methan (Normalvol.).

Für $C_{23}H_{24}O_6$ Gef. 1,13, 1,30 aktive H-Atome.

4,888 mg Subst.: 12,434 mg CO_2, 2,62 mg H_2O.

$C_{23}H_{24}O_6$	Ber.	C 69,67	H 6,10
	Gef.	„ 69,38	„ 5,99.

Bei der Hydrierung des Rotenols mit Platinkatalysator nach Willstätter nimmt es 1 Mol. Wasserstoff auf. Die aus Aceton oder Methylalkohol krystallisierten farblosen Nadeln von *Dihydro-rotenol* zeigen einen Schmelzpunkt von 131°.

5,150, 1,963, 5,367 mg Subst.: 13,060, 5,01, 13,67 mg CO_2, 3,00, 1,19, 3,16 mg H_2O.

$C_{23}H_{26}O_6$	Ber.	C 69,31	H 6,58
	Gef.	„ 69,16, 69,57, 69,47	„ 6,52, 6,78, 6,59.

Oxim des Derritols. 0,1 g Substanz werden in Alkohol gelöst und mit 0,1 g essigsaurem Hydroxylamin 4—5 Stdn. auf dem Wasserbad gekocht. Der Alkohol wird teilweise verdampft und die Lösung mit Wasser bis zur Trübung versetzt. Das Oxim krystallisiert in weißen Nadeln vom Schmelzp. 191/192°. Ausbeute 60—70 Proc. d. Th.

5,041, 7,199, 4,836 mg Subst.: 12,070, 17,32, 11,62 mg CO_2, 2,71, 3,73, 2,42 mg H_2O. — 3,523 mg Subst.: 0,109 ccm N (18°, 742,5 mm). — 7,695, 4,852 mg Subst.: 9,49, 6,11 mg AgJ.

$C_{21}H_{23}O_6N$

Ber.	C 65,45	H 6,02	N 3,63	OCH_3 16,12
Gef.	„ 65,3, 65,62	„ 6,02, 5,80	„ 3,55	„ 16,60, 16,43
Gef.	„ 65,53	„ 5,60.		

Destillation des Derritols. 0,2 g Substanz werden aus einer Hochvakuumretorte bei 220—225° und 0,06 mm Druck destilliert. Das überdestillierende Öl erstarrt zu einem gelblichen Glas, das zunächst aus Äther–Petroläther, dann aus Aceton–Petroläther umkrystallisiert wird. Man erhält so Blättchen vom Schmelzp. 157°. Ausbeute 20—30 Proc. d. Th.

Der Stoff ist farblos, er löst sich in wäßrigem Alkali mit blauer Fluorescenz. Er ist beständig gegen Kochen mit Alkali und läßt sich nicht wieder in Derritol zurückverwandeln. Mit Eisenchlorid gibt er keine Farbreaktion; er ist acetylierbar.

Digitized by Google

4,977, 5,705, 5,930 mg Subst.: 12,985, 15,05, 15,61 mg CO_2, 2,54, 2,91, 3,06 mg H_2O. — 4,640 mg Subst.: 5,963 mg AgJ.

$C_{21}H_{30}O_5$	Ber. C 71,55	H 5,72	OCH_3	17,6
	Gef. „ 71,95, 71,79, 71,18	„ 5,71, 5,81, 5,71	„	17,0.

Acetyliert man das Destillationsprodukt 157° durch $1^1/_2$ stündiges Kochen mit Essigsäureanhydrid, so läßt sich der mit Wasser zersetzten Reaktionslösung durch Äther das *Acetylderivat* entziehen. Es krystallisiert aus Methylalkohol in langen weißen Nadeln vom Schmelzp. 146°. Ausbeute 70 Proc. d. Th. Durch 1 stündiges Kochen mit 5-proc. alkoholischen Kali kann das Acetylderivat zum Destillationsprodukt 157° verseift werden.

4,923, 3,076, 4,181 mg Subst.: 12,600, 7,92, 10,73 mg CO_2, 2,50, 1,62, 2,14 mg H_2O.

$C_{23}H_{32}O_6$	Ber. C 70,03	H 5,62
	Gef. „ 69,80, 70,22, 69,99	„ 5,62, 5,89, 5,73.

Hydrierung des Acetylderivates 146°. 0,1 g des Acetylderivates 146° werden in Eisessiglösung mit 0,2 g Platinkatalysator hydriert. Aus der Reaktionslösung läßt sich das Hydrierungsprodukt mit Wasser in weißen Flocken fällen, die aus verdünntem Alkohol in derben Krystallen krystallisieren. Schmelzp. 131°. Ausbeute 25 Proc. d. Th.

5,007 mg Subst.: 12,825 mg CO_2, 2,76 mg H_2O.

$C_{23}H_{34}O_6$	Ber. C 69,67	H 6,11
	Gef. „ 69,86	„ 6,16.

Reduktive Alkalispaltung des Dihydro-rotenons.

Behandelt man Dihydro-rotenon mit Zinkstaub und Alkali in der beim Rotenon angegebenen Weise, so erhält man als einzig faßbares Reaktionsprodukt das neutrale *Dihydro-rotenol*, das sich mit dem aus Rotenol durch Hydrierung erhaltenen Stoff als identisch erweist. Schmelzp. 131° (vgl. S. 276). Ausbeute 35—40 Proc.

Dihydro-rotenol und Rotenol sind gegen Alkali nur bei Ausschluß von Luft beständig. Aus ihrer alkoholisch-alkalischen Lösung lassen sie sich nach Zusatz von Wasser nur teilweise mit Äther extrahieren. Beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge unter Luftabschluß verbrauchen sie mehr als 1 Mol. Alkali, aus der Reaktionslösung lassen sich die Stoffe unverändert isolieren.

Digitized by Google

Ortho-Effekt und Reaktionsfähigkeit. I.

Über Größe und Ursachen des Ortho-Effektes bei der Hydrolyse aromatischer Ester;

von *Karl Kindler.*

[Mitteilung aus dem Chemischen Staatsinstitut, Hamburg, Universität.]

(Eingelaufen am 28. Mai 1928.)

In zwei früheren Mitteilungen[1]) habe ich gezeigt, daß die Hydrolysengeschwindigkeit von Estern der allgemeinen Formel $R—COOC_2H_5$ in den meisten Fällen *lediglich* von der Haftfestigkeit der Radikale R abhängt. Eine Ausnahme von dieser Regel machen die o-substituierten aromatischen Ester. Für ihre Hydrolysengeschwindigkeit ist *außer* der Haftfestigkeit der Aryle die Größe des sogenannten Ortho-Effektes von ausschlaggebender Bedeutung, d. h. desjenigen (positiven oder negativen) Effektes, den der Substituent, abgesehen von seinem Einfluß auf die Haftfestigkeit, noch überdies ausübt, weil er in o-Stellung steht.

Analog wie bei der Hydrolyse der o-substituierten Ester liegen die Verhältnisse bei allen Umsetzungen o-substituierter aromatischer Verbindungen. Bei Umsetzungen dieser Art konnte man bisher nichts Sicheres über Größe und Ursachen des „Ortho-Effektes" aussagen. Eine solche Aussage wird für die Hydrolyse aromatischer Ester durch die vorliegende Arbeit möglich.

Über die Größe des Ortho-Effektes.

Die Unklarheit, die bisher bezüglich der Größe des Ortho-Effektes herrschte, hat ihren Grund darin, daß man bei der Beurteilung dieser Größe die o-substituierte Verbindung mit der unsubstituierten Verbindung oder mit der entsprechenden m- oder p-Verbindung hinsichtlich der Reaktionsfähigkeit verglichen hat. Solche Vergleiche führen

[1]) A. 450, 1 (1926); 452, 90 (1927).

Digitized by Google

zu Trugschlüssen. Denn bei diesen Vergleichen wird nicht berücksichtigt, daß die Reaktionsfähigkeit aller o-substituierten aromatischen Verbindungen von zwei Faktoren abhängt:

1. von der Haftfestigkeit des o-substituierten Aryls und
2. von der Größe des Ortho-Effektes.

Mißt man also die Geschwindigkeit der Hydrolyse eines o-substituierten aromatischen Esters, so findet man eine Konstante K_M. Diese Konstante K_M ist kleiner oder größer[1]) als die Konstante K_H, die der Ester ergeben würde, wenn die Geschwindigkeit seiner Hydrolyse nur von der Haftfestigkeit des Aryls und nicht auch vom Ortho-Effekt abhinge. K_H ist soviel mal größer oder kleiner als K_M wie die Zahl angibt, die die Größe des Ortho-Effektes ausdrückt. Es ist also:

$K_H = K_M \cdot$ Größe des Ortho-Effektes; mithin: Größe des Ortho-Effektes $= \frac{K_H}{K_M}$.

Man kann die Größe des Ortho-Effektes errechnen, wenn man K_H kennt. Man kennt aber K_H, wenn man weiß, wie fest das substituierte Aryl an der Carbäthoxylgruppe haftet.[2]) Denn Haftfestigkeit und Hydrolysengeschwindigkeit sind einander umgekehrt proportional[3]):

$$\frac{\text{Haftfestigkeitswert von } C_6H_5}{\text{Haftfestigkeitswert von Ar}} = \frac{\text{Verseifungskonstante von Ar.COOC}_2\text{H}_5}{\text{Verseifungskonstante von } C_6H_5COOC_2H_5} .$$

Um die Haftfestigkeit o-substituierter Aryle errechnen zu können, stellte ich folgende Überlegungen an:

---

[1]) In der vorliegenden Arbeit beschäftigte ich mich nur mit solchen Fällen, bei denen K_M kleiner ist als K_H. Auch das Umgekehrte ist, wie ich fand, möglich. So ist z. B. für o-Methoxy-benzoesäureäthylester K_M beträchtlich größer als K_H. Auf diesen Fall und ähnliche Fälle komme ich später zurück.

[2]) Wie ich bereits oben zeigte, beeinflußt der Ortho-Effekt nicht K_H, sondern nur K_M.

[3]) A. 452, 95 (1927).

Digitized by Google

1. Im Gegensatz zu der Haftfestigkeit von Arylen kann man die Haftfestigkeit von Styrylen auch dann einwandfrei bestimmen, wenn diese Styryle in o-Stellung substituiert sind.[1])

2. Die Haftfestigkeit eines Styryls hängt weitgehend von der Haftfestigkeit seines Aryls ab.[2]) Einem festhaftenden Aryl entspricht ein festhaftendes Styryl:

Ar▬▬ Ar▬▬CH=CH▬▬

und einem locker haftenden Aryl entspricht ein locker haftendes Styryl:

Ar——— Ar———CH═CH———

Wie ich weiter unten zeigen werde, lassen sich diese Beziehungen sogar zahlenmäßig ausdrücken. Dadurch wird es möglich, die Haftfestigkeit von Arylen und die Haftfestigkeit von Styrylen zu berechnen, wenn man die Haftfestigkeitswerte für die Radikale einer der beiden Reihen kennt. Die Berechnung gelingt mit Hilfe der nachstehenden Gleichung, die ich empirisch gefunden habe.

$$\sqrt{a} : \sqrt{b} = a' : b'$$

a = Haftfestigkeitswert für C_6H_5 = 100 gesetzt,
b = Haftfestigkeitswert für Ar,
a' = „ „ $C_6H_5.CH=CH$, } bezogen auf C_6H_5 = 100
b' = „ „ $Ar.CH=CH$, }

Mit Hilfe obiger Gleichung wurden die in der mittleren Spalte der nachstehenden Tabelle angeführten Haftfestigkeitswerte für m- und p-substituierte Aryle berechnet. Diesen Zahlen stelle ich jene Haftfestigkeitswerte gegenüber, die sich auf Grund der Gleichung von S. 279 direkt aus den Verseifungskonstanten bestimmen lassen.

---

[1]) A. 452, 95 (1927).

[2]) Vgl. hierzu die von mir früher [A. 452, 95 (1927)] gegebene Gegenüberstellung der Haftfestigkeitswerte von entsprechenden Arylen und Styrylen.

Digitized by Google

Berechnung der Haftfestigkeit von Arylen aus der Haftfestigkeit von Styrylen.)*

Aryl	Haftfestigkeit (bezogen auf C_6H_5 = 100) errechnet aus:	
	der Haftfestigkeit von Styrylen: Ar.CH=CH	der Verseifungsgeschwindigkeit der Ester: $Ar.COOC_2H_5$
p-$O_2N.C_6H_4$	1,04	0,96
p-$F.C_6H_4$	53,4	52,2
p-$Cl.C_6H_4$	24,3	23,1
p-$Br.C_6H_4$	19,8	20,8
p-$J.C_6H_4$	19,7	19,7
p-$CH_3.C_6H_4$	198	214
m-$O_2N.C_6H_4$	1,76	1,61
m-$H_2N.C_6H_4$	257	237

*) Umgekehrt kann man mit Hilfe der Gleichung von S. 280 die Haftfestigkeit von Styrylen aus der Haftfestigkeit von Arylen berechnen, wie die folgenden Beispiele zeigen.

Berechnung der Haftfestigkeit von Styrylen aus der Haftfestigkeit von Arylen.

Styryl	Haftfestigkeit (bezogen auf C_6H_5 = 100) errechnet aus:	
	der Haftfestigkeit von Arylen: Ar	der Verseifungsgeschwindigkeit der Ester: $Ar.CH{=}CH.COOC_2H_5$
p-$O_2N.C_6H_4.CH{=}CH$	4,53	4,72
p-$F.C_6H_4.CH{=}CH$	33,4	33,8
p-$Cl.C_6H_4.CH{=}CH$	22,2	22,8
p-$Br.C_6H_4.CH{=}CH$	20,8	20,6
p-$J.C_6H_4.CH{=}CH$	20,5	20,5
p-$CH_3.C_6H_4.CH{=}CH$	67,6	65,0
m-$O_2N.C_6H_4.CH{=}CH$	5,87	6,14
m-$H_2N.C_6H_4.CH{=}CH$	71,2	74,1

Aus der obigen Gegenüberstellung ersieht man, daß die Haftfestigkeitswerte, die auf verschiedenen Wegen erhalten sind, untereinander ausreichend übereinstimmen.

Digitized by Google

Damit ist die Brauchbarkeit meiner Methode zur Errechnung der Haftfestigkeit von Arylen aus der Haftfestigkeit von Styrylen bewiesen. Für die Ortho-Reihe kann man demnach folgende Haftfestigkeitswerte berechnen:

Substituent	F	Cl	Br	J	NO_2
Haftfestigkeit des Radikals o—X.C_6H_4	18,2	25,2	10,6	15,8	1,91

Aus den Haftfestigkeitswerten dieser Tabelle lassen sich mit Hilfe der Gleichung von S. 279 die Konstanten K_H [1]) berechnen. Den K_H-Werten stelle ich im folgenden die gemessenen Verseifungskonstanten (K_M) gegenüber. Die Zahlen der letzten Spalte geben das Verhältnis von

[1]) Da in der m- und p-Reihe kein Ortho-Effekt vorliegt, ist $K_H = K_M$. Man kann also in diesen Reihen aus den errechneten Haftfestigkeitswerten die Hydrolysengeschwindigkeit von Estern der Benzoesäurereihe bzw. von Estern der Zimtsäurereihe ohne experimentelle Arbeit bestimmen. Für die Brauchbarkeit dieser Methode sprechen folgende Zahlen:

Ester:	Verseifungskonstante gefunden: durch Rechnung	durch Messung
p-$O_2N.C_6H_4.COOC_2H_5$	4,69	5,09
p-$F.C_6H_4.COOC_2H_5$	0,092	0,094
p-$Cl.C_6H_4.COOC_2H_5$	0,197	0,212
p-$Br.C_6H_4.COOC_2H_5$	0,247	0,242
p-$J.C_6H_4.COOC_2H_5$	0,249	0,249
p-$CH_3.C_6H_4.COOC_2H_5$	0,025	0,023
m-$H_2N.C_6H_4.COOC_2H_5$	0,019	0,020
p-$O_2N.C_6H_4.CH=CH.COOC_2H_5$	1,08	1,04
p-$F.C_6H_4.CH=CH.COOC_2H_5$	0,147	0,145
p-$Cl.C_6H_4.CH=CH.COOC_2H_5$	0,215	0,220
p-$Br.C_6H_4.CH=CH.COOC_2H_5$	0,235	0,238
p-$J.C_6H_4.CH=CH.COOC_2H_5$	0,239	0,239
p-$CH_3.C_6H_4.CH=CH.COOC_2H_5$	0,073	0,075
m-$H_2N.C_6H_4.CH=CH.COOC_2H_5$	0,068	0,068

Digitized by Google

K_H/K_M an. Diese Zahlen veranschaulichen also die Größe des Ortho-Effektes.

Vorliegendes Aryl: Ar	K_H für Ar.$COOC_2H_5$	K_M für Ar.$COOC_2H_5$	Ortho-Effekt K_H/K_M
o-F.C_6H_4	0,272	0,268	1
o-Cl.C_6H_4	0,194	0,094	2
o-Br.C_6H_4	0,461	0,093	5
o-J.C_6H_4	0,311	0,041	7,5
o-O_2N.C_6H_4	3,085	0,280	11

Über die Ursachen des Ortho-Effektes.

Der Ortho-Effekt ist keinesfalls lediglich eine sterische Hinderung im Sinne von Victor Meyer. Denn bei einer solchen sterischen Hinderung müßten die für den Ortho-Effekt gefundenen Werte in einem ähnlichen Verhältnis zunehmen, wie die Atomvolumina der mit dem Ortho-Kohlenstoffatom verknüpften Elemente. Dies ist nicht der Fall, wie die Zahlen der folgenden Gegenüberstellung beweisen:

o-Substituent:	F	Cl	Br	J	NO_2
Größe des Ortho-Effektes:	1	2	5	7,5	11
Atomvolumen des mit dem o-Kohlenstoffatom verbundenen Elementes[1])	5,0	13,2	17,7	21,4	8,4

Aus den voranstehenden Zahlen ersieht man auch, daß Fluor keinen Ortho-Effekt ausübt, und daß der Ortho-Effekt der Nitrogruppe weit größer ist als der von Jod. Die eine wie die andere Tatsache ist nicht verständlich, wenn die Größe des Ortho-Effekts lediglich von der Größe der sterischen Hinderung abhinge.

Der Ortho-Effekt ist wahrscheinlich außer auf sterische Hinderung auf die Betätigung von spezifischen Affini-

[1]) J. Traube, Ahrens Sammlung chem. u. chem.-techn. Vorträge, 4, 275 (1899).

Digitized by Google

täten zurückzuführen, also auf die Auswirkung von Kräften, die durch die Bindestriche unserer Formel nicht angedeutet sind.

Ich wandte diese Vorstellung auf o-substituierte aromatische Ester der allgemeinen Formel $C_6H_4<\overset{CO_2C_2H_5\ (1)}{X\ \ (2)}$ an. Bei diesen Estern kommt dann der Ortho-Effekt, außer durch sterische Hinderung, durch folgende Vorgänge zustande: Der o-Substituent X[1]) betätigt Nebenvalenzen. Dadurch werden die Restaffinitäten an dem CO-Rest der Carbäthoxylgruppe geschwächt. Nun hängt aber von der Stärke dieser Restaffinitäten die Reaktionsfähigkeit der Ester ab. Mithin muß die Reaktionsfähigkeit der o-substituierten aromatischen Ester durch die geschilderte Absättigung um so mehr geschwächt werden, je mehr der o-Substituent von den Restaffinitäten der CO-Gruppe aufzehrt. Der o-Substituent zehrt aber um so mehr auf, je ungesättigter er ist.

Mit den entwickelten Vorstellungen steht im Einklang, daß der Ortho-Effekt am stärksten ist bei der Nitrogruppe. Denn diese Gruppe ist dank ihrer mehrfachen Bindung[2]) weit ungesättigter als die übrigen Substituenten der Tabelle von S. 283. Diese Tabelle enthält außer für die Nitrogruppe Ortho-Effektzahlen für die Halogenatome.

Bei organisch gebundenen Halogenatomen nimmt die Stärke der Restaffinitäten zu mit dem Atomgewicht dieser Elemente. In dem gleichen Sinne steigen die Atomvolumina der Halogene an (vgl. hierzu die Tabelle von S. 283). Liegen also Halogene als o-Substituenten vor, so unterstützt die

---

[1]) Unter X ist zunächst nur ein Halogenatom oder die Nitrogruppe verstanden.

[2]) Zweifellos werden alle Substituenten mit mehrfachen Bindungen starke Ortho-Effekte ausüben. Für diese Annahme sprechen Angaben der Literatur. Wenn man auch aus diesen Angaben keine Ortho-Effektzahlen errechnen kann, so führt doch der Vergleich von entsprechend substituierten o- und p-Verbindungen hinsichtlich ihrer Reaktionsfähigkeit zu einer wenigstens annähernd zutreffenden Vorstellung von der Größe des Ortho-Effektes.

Digitized by Google

sterische Hinderung den Einfluß der spezifischen Affinitäten. Und da der eine wie der andere Einfluß mit der Größe des Atomgewichts stärker wird, so versteht man, daß die Ortho-Effektzahlen der Halogene in einem ähnlichen Verhältnis ansteigen wie ihre Atomgewichte. Diese Tatsache veranschaulicht die folgende Tabelle:

o-Substituent:	F	Cl	Br	J
Atomgewichte:	19	35,5	79,9	126,9
Größe des Ortho-Effektes, die von Cl = 35,5 gesetzt	17,8	35,5	88,8	133

Versuchsteil.

(Mitbearbeitet von Karl-Georg Ellinger.)

Gewinnung der zu den Verseifungsversuchen benötigten Ester.

Die Darstellung der Ester erfolgte in allen Fällen durch Umsetzung der Carbonsäuren mit etwa 3-proc. äthylalkoholischer Salzsäure. — Die zur Darstellung der Ester benötigten Carbonsäuren wurden nach den in der Literatur vorliegenden Vorschriften gewonnen. Eine der Carbonsäuren, die wir verestert haben, findet sich in der Literatur noch nicht angeführt. Es ist dies die p-Fluorzimtsäure. Diese Säure haben wir nach den Angaben dargestellt, die P. Griess[1]) für die Bereitung der o-Fluorzimtsäure gemacht hat. P. Griess gibt für diese Säure keinen Schmelzpunkt an. Die o-Fluorzimtsäure schmilzt nach unseren Beobachtungen bei 175° (korr.). Die entsprechende p-Verbindung zeigte den Schmelzp. 208° (korr.).

Bestimmung der Verseifungsgeschwindigkeit der Ester.

Die Verseifungsgeschwindigkeit der Ester wurde in der bereits früher[2]) beschriebenen Weise bestimmt. Jedoch wurde in fast allen Fällen die Einwage kleiner gewählt. Das geschah deshalb, weil die zu den Estern gehörigen Carbonsäuren in den meisten Fällen schwer zugänglich waren. — Die Verseifung geschah stets mit der theoretisch nötigen Menge Lauge bei einer Temperatur von 30°. Die Titration erfolgte mit Hilfe einer Feinbürette.

[1]) B. 18, 961 (1885). [2]) a. a. O., S. 278.

Digitized by Google

1. Verseifung von Estern aromatischer Carbonsäuren.

o-Fluorbenzoesäureäthylester (Siedep. 220—221°).

1. Eingewogene Menge Ester: 0,2084 g.
2. 3 ccm der vorgelegten Salzsäure (0,025 n) entsprechen 2,93 ccm der zum Zurücktitrieren verwendeten Lauge.

a = 0,02184 molar (2,56).

t	Lauge in ccm	$a - x$	x	k
0	0,37	—	—	—
75	1,17	1,76	0,80	0,278
87	1,25	1,68	0,88	0,276
99	1,31	1,52	0,94	0,268
111	1,40	1,53	1,03	0,278
128	1,47	1,46	1,10	0,270
145	1,54	1,39	1,17	0,266
165	1,62	1,31	1,25	0,265
206	1,78	1,15	1,41	0,273
248	1,87	1,06	1,50	0,261
288	2,00	0,93	1,63	0,279
325	2,07	0,86	1,70	0,279
				Mittel: 0,272

p-Fluorbenzoesäureäthylester (Siedep. 209—210°).

1. Eingewogene Menge: 0,2084 g,
2. 3 ccm 0,025 n-HCl = 2,93 ccm Lauge.

a = 0,02183 molar (2,56).

t	Lauge in ccm	$a - x$	x	k
0	0,37	—	—	—
83,33	0,73	2,20	0,36	0,0899
103,07	0,80	2,13	0,43	0,0897
134,50	0,93	2,00	0,56	0,0953
177,3	1,06	1,87	0,69	0,0953
212,2	1,13	1,80	0,76	0,0911
252	1,27	1,66	0,90	0,0985
290	1,33	1,60	0,96	0,0947
324	1,41	1,52	1,04	0,0967
				Mittel: 0,0939

Digitized by Google

o-Chlorbenzoesäureäthylester (Siedep. 243°).

1. Eingewogene Menge: 0,2291 g.
2. 3 ccm 0,025 n-HCl = 2,93 ccm Lauge.

a = 0,02218 molar (2,60).

t	Lauge in ccm	$a - x$	x	k
0	0,33	—	—	—
165	1,01	1,92	0,68	0,0968
199	1,11	1,82	0,78	0,0971
226	1,16	1,77	0,83	0,0935
370	1,46	1,47	1,13	0,0937
406	1,52	1,41	1,19	0,0937
1199	2,15	0,78	1,82	0,0877
			Mittel:	0,0937

o-Brombenzoesäureäthylester (Siedep. 265°).

1. Eingewogene Menge: 0,2838 g.
2. 3 ccm 0,025 n-HCl = 2,93 ccm Lauge.

a = 0,02338 molar (2,74).

t	Lauge in ccm	$a - x$	x	k
0	0,19	—	—	—
139	0,84	2,09	0,65	0,0957
176	0,98	1,95	0,79	0,0985
223	1,10	1,83	0,91	0,0954
276	1,23	1,70	1,04	0,0948
309	1,28	1,65	1,09	0,0915
353	1,39	1,54	1,20	0,0944
517	1,60	1,33	1,41	0,0877
545	1,62	1,31	1,43	0,0857
1331	2,20	0,73	2,01	0,0885
			Mittel:	0,0925

Digitized by Google

o-Jodbenzoesäureäthylester (Siedep. 153°, 18 mm).

1. Eingewogene Menge: 0,3423 g.
2. 3 ccm 0,025 n-HCl = 2,93 ccm Lauge.

a = 0,02270 molar (2,66).

t	Lauge in ccm	$a - x$	x	k
0	0,27	—	—	—
94	0,49	2,44	0,22	0,0423
144	0,60	2,33	0,33	0,0433
198	0,68	2,25	0,41	0,0406
248	0,78	2,15	0,51	0,0421
331	0,90	2,03	0,63	0,0413
542	1,14	1,79	0,87	0,0395
1241	1,67	1,26	1,40	0,0395
1433	1,76	1,17	1,49	0,0392
1633	1,87	1,06	1,60	0,0407
1782	1,92	1,01	1,65	0,0404
				Mittel: 0,0409

o-Nitrobenzoesäureäthylester (Siedep. 173—174°, 17 mm).

1. Eingewogene Menge: 1,2129 g.
2. 20 ccm 0,025 n-H_2SO_4 = 19 ccm Lauge.

a = 0,0228 molar (17,29).

t	Lauge in ccm	$a - x$	x	k
0	1,71	—	—	—
37,7	5,15	13,95	3,34	0,279
60,4	6,49	12,51	4,78	0,278
87,2	7,96	11,04	6,25	0,285
123,2	9,35	9,65	7,64	0,282
169,9	10,69	8,31	8,98	0,280
242,7	12,15	6,85	10,44	0,276
370,0	13,85	5,15	12,14	0,280
				Mittel: 0,280

Digitized by Google

2. Verseifung von Estern der Zimtsäurereihe.

o-Fluorzimtsäureäthylester (Siedep. 140—141°, 11 mm).

1. Eingewogene Menge: 0,1205 g.
2. 2 ccm 0,025 n-HCl = 1,95 ccm Lauge.

a = 0,02090 molar (1,63).

t	Lauge in ccm	$a-x$	x	k
0	0,32	—	—	—
40,40	0,63	1,32	0,31	0,278
58,75	0,71	1,24	0,39	0,256
73,15	0,77	1,18	0,45	0,250
88,52	0,81	1,14	0,49	0,232
108,35	0,89	1,06	0,57	0,238
124,00	0,95	1,00	0,63	0,243
145,10	1,02	0,93	0,70	0,248
163,00	1,05	0,90	0,73	0,238
				Mittel: 0,248

p-Fluorzimtsäureäthylester

(Siedep. 135—140°; 11 mm; Schmelzp. 30—32°).

1. Eingewogene Menge: 0,1207 g.
2. 2 ccm 0,025 n-HCl = 1,95 ccm Lauge).

a = 0,02128 molar (1,66).

t	Lauge in ccm	$a-x$	x	k
0	0,29	—	—	—
15,51	0,37	1,58	0,08	0,154
36,97	0,45	1,50	0,16	0,136
70,22	0,59	1,36	0,30	0,148
105,10	0,73	1,22	0,44	0,161
130,87	0,83	1,12	0,54	0,173
154,53	0,90	1,05	0,61	0,177
181,25	0,93	1,02	0,64	0,163
				Mittel: 0,145

Digitized by Google

o-Bromzimtsäureäthylester (Siedep. 158°, 15 mm).

1. Eingewogene Menge: 0,1581 g.
2. 2 ccm 0,025 n-HCl = 1,95 ccm Lauge.

a = 0,02051 molar (1,60).

t	Lauge in ccm	$a - x$	x	k
0	0,35	—	—	—
9,62	0,45	1,50	0,10	0,338
28,20	0,59	1,36	0,24	0,305
44,60	0,74	1,21	0,39	0,352
52,30	0,76	1,19	0,41	0,321
63,90	0,83	1,12	0,48	0,327
75,20	0,88	1,07	0,53	0,321
92,70	0,94	1,01	0,59	0,307
110,80	1,01	0,94	0,66	0,309
132,50	1,12	0,83	0,77	0,341
				Mittel: 0,325

p-Bromzimtsäureäthylester (Siedep. 180°, 16 mm).

1. Eingewogene Menge: 0,1581 g.
2. 2 ccm 0,025 n-HCl = 1,95 ccm Lauge).

a = 0,02141 molar (1,67).

t	Lauge in ccm	$a-x$	x	k
0	0,28	—	—	—
46,10	0,57	1,38	0,29	0,213
67,20	0,70	1,25	0,42	0,234
87,80	0,78	1,17	0,50	0,227
101,02	0,85	1,10	0,57	0,240
122,20	0,94	1,01	0,66	0,250
136,80	0,98	0,97	0,70	0,246
151,90	1,04	0,91	0,76	0,257
				Mittel: 0,238

Digitized by Google

o-Jodzimtsäureäthylester (Siedep. 192°, 22 mm).

1. Eingewogene Menge: 0,1889 g.
2. 2 ccm 0,025 n-HCl = 1,95 ccm Lauge.

$a = 0{,}02064$ molar (1,61).

t	Lauge in ccm	$a-x$	x	k
0	0,34	—	—	—
17,75	0,49	1,46	0,15	0,280
39,42	0,67	1,28	0,33	0,317
56,05	0,73	1,22	0,39	0,276
75,90	0,80	1,15	0,46	0,555
97,15	0,86	1,09	0,52	0,243
117,35	0,96	0,99	0,62	0,259
135,35	1,02	0,93	0,68	0,262
146,75	1,04	0,91	0,70	0,254
165,43	1,10	0,85	0,76	0,262
				Mittel: 0,267

p-Jodzimtsäureäthylester (Siedep. 210°, 20 mm; Schmelzp. 37°).

1. Eingewogene Menge: 0,1873 g.
2. 2 ccm 0,025 n-HCl = 1,95 ccm Lauge.

$a = 0{,}02128$ molar (1,66).

t	Lauge in ccm	$a-x$	x	k
0	0,29	—	—	—
17,62	0,45	1,50	0,16	0,284
37,05	0,57	1,38	0,28	0,257
50,47	0,64	1,31	0,35	0,249
69,40	0,73	1,22	0,44	0,244
88,40	0,81	1,14	0,52	0,243
109,10	0,87	1,08	0,58	0,231
130,23	0,91	1,04	0,62	0,215
154,00	0,97	0,98	0,68	0,212
174,75	1,03	0,92	0,74	0,216
				Mittel: 0,239

Digitized by Google

m-Aminozimtsäureäthylester (Schmelzp. 55°).

1. Eingewogene Menge: 0,2370 g.
2. 3 ccm 0,025 n-HCl = 2,93 ccm Lauge.

a = 0,01519 molar (1,78).

t	Lauge in ccm	$a - x$	x	k
0	1,15	—	—	—
32	1,20	1,73	0,05	0,0595
58	1,25	1,68	0,10	0,0676
825	1,95	0,98	0,80	0,0652
922	2,04	0,89	0,89	0,0714
1021	2,06	0,87	0,91	0,0675
1233	2,13	0,80	0,98	0,0654
			Mittel:	0,0661

Außer den Verseifungskonstanten des voranstehenden Versuchsteiles sind im theoretischen Teil der vorliegenden Arbeit folgende Verseifungskonstanten früherer Arbeiten[1]) verwertet worden:

Ester	Verseifungskonstante
$C_6H_5.COOC_2H_5$	0,049
m-$O_2N.C_6H_4.COOC_2H_5$	3,11
p-$O_2N.C_6H_4.COOC_2H_5$	5,09
p-$Cl.C_6H_4.COOC_2H_5$	0,212
p-$Br.C_6H_4.COOC_2H_5$	0,242
p-$J.C_6H_4.COOC_2H_5$	0,249
p-$CH_3.C_6H_4.COOC_2H_5$	0,0229
m-$H_2N.C_6H_4.COOC_2H_5$	0,0202
$C_6H_5.CH{=}CH.COOC_2H_5$	0,106
o-$O_2N.C_6H_4.CH{=}CH.COOC_2H_5$	0,841
m-$O_2N.C_6H_4.CH{=}CH.COOC_2H_5$	0,798
p-$O_2N.C_6H_4.CH{=}CH.COOC_2H_5$	1,037
o-$Cl.C_6H_4.CH{=}CH.COOC_2H_5$	0,211
p-$Cl.C_6H_4.CH{=}CH.COOC_2H_5$	0,215
p-$CH_3.C_6H_4.CH{=}CH.COOC_2H_5$	0,0754

[1]) a. a. O., S. 278.

Digitized by Google

Über den Mechanismus der Friesschen Verschiebung;

von *K. v. Auwers* und *W. Mauss.*

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Marburg.]

(Eingelaufen am 22. Mai 1928.)

In einer ausführlichen Arbeit haben sich Rosenmund und Schnurr[1]) mit der Wanderung von Säureresten in den Molekülen von Phenolen beschäftigt. Drei Arten von Prozessen untersuchten sie: *erstens* den Eintritt eines ursprünglich am Phenolsauerstoff haftenden Acyls in den Kern; *zweitens* die Verschiebung eines Säurerestes innerhalb des Kerns und *drittens* die Wanderung eines Acyls aus dem Kern an den Hydroxylsauerstoff.

Nur auf die *erste* dieser drei Reaktionen, die sogen. Friessche Verschiebung, soll hier eingegangen werden; über die beiden anderen Vorgänge haben wir bis jetzt keine eigenen Versuche angestellt.

Was zunächst die *Technik* der Friesschen Verschiebung betrifft, so haben Rosenmund und Schnurr sie wesentlich verbessert. Erstens stellten sie fest, daß die Phenolester zu ihrer Umlagerung in Oxyketone nicht so lange und nicht mit so großen Mengen von Aluminiumchlorid erhitzt zu werden brauchen, als dies bisher meist geschehen ist. Allerdings gehen sie nach unseren Erfahrungen in der Abkürzung des Erhitzens mitunter etwas zu weit. Zwar ist tatsächlich in vielen Fällen die Umwandlung bereits nach 10 Minuten vollendet; wenn aber fester haftende Säurereste verschoben werden sollen, oder wenn das Acyl, um in den Kern eintreten zu können, ein Alkyl beiseite drängen muß, genügt diese kurze Zeit nicht. Dies beobachteten wir z. B. beim *Acetat* und *Benzoat* des *Mesitols* (E, 1—2).[2]) Selbst halbstündiges Erhitzen, das Rosenmund und Schnurr in ihrer allgemeinen Verbackungsvorschrift empfehlen, dürfte nicht immer ausreichen, zumal, wenn das Aluminiumchlorid nicht völlig frisch ist. Besonders mit Rücksicht auf diesen Punkt haben wir bei allen Versuchen, bei denen man mit einer schwierigen Verschiebung des Acyls

[1]) A. **460**, 56 (1928).

[2]) Die Buchstaben und Ziffern geben an, wo die betreffenden Versuche im experimentellen Teil beschrieben sind.

Digitized by Google

rechnen mußte, 1 Stunde erhitzt. Meist haben wir uns aber nach dem Vorgang jener Autoren mit viertelstündigem Erhitzen begnügt.

Daß hohe Temperatur die Bildung von *ortho*-Oxyketonen, niedrige die von *para*-Derivaten begünstigt, ist bereits — in Übereinstimmung mit älteren Beobachtungen Eykmans — von Wieners[1]) festgestellt worden. Ebenso war seit langem bekannt, daß Alkyl in *meta*-Stellung zum Hydroxyl den Säurerest veranlaßt, sich in die Nachbarschaft des Hydroxyls zu begeben.[2]) Die Versuche von Rosenmund und Schnurr bestätigen und ergänzen diese Regeln.

Den größten Fortschritt in technischer Hinsicht erzielten die genannten Autoren dadurch, daß sie in Anknüpfung an ein Behnsches Patent[3]) die Umlagerung der Phenolester durch Aluminiumchlorid in *Nitrobenzol* vornahmen. Unter diesen Bedingungen gehen viele Phenolester schon bei gewöhnlicher Temperatur in die isomeren *para*-Oxyketone über. Benzoylderivate bedürfen dazu allerdings höherer Temperaturen. Dies gilt nach unseren Beobachtungen auch für die Ester gewisser aliphatischer Säuren, z. B. — im Gegensatz zu den Acetaten — für die *Chloressigsäureester* (H, 1—4, 9). Ebenso können auch hier Kernsubstituenten die Umlagerung erschweren oder verhindern (H, 5—8). Insbesondere sei erwähnt, daß beim *sym. Trichlorphenyl-acetat* keine Umlagerung zu erzielen war (J, 1—2); dasselbe stellten Rosenmund und Schnurr für die entsprechenden gebromten Ester fest.

Ob unter Umständen auch Halogenatome, wenigstens in geringem Betrage, durch wandernde Säurereste ähnlich den Alkylen verschoben werden können, mag dahingestellt bleiben; beim Verbacken von *o-Chlor-o-kresyl-chloracetat* mit Aluminiumchlorid wurden Andeutungen einer solchen Reaktion beobachtet, jedoch konnte kein einheitliches Produkt gefaßt werden (I, 3).

Über den *Mechanismus* der Friesschen Verschiebung

[1]) A. 447, 171, 175 (1926).
[2]) Vgl. z. B. B. 48, 1698 (1915); 58, 43 (1925).
[3]) D. R.-P. 95901 (1897); Friedl. 5, 143.

Digitized by Google

gehen die Ansichten auseinander. Bis vor kurzem nahm man allgemein an, daß sie eine intramolekulare Umlagerung darstelle. Neuerdings trat jedoch Skraup[1]) dieser Meinung entgegen und verfocht den Satz, daß die Umwandlung des Esters in ein Oxyketon auf einer Verseifung und Resubstitution beruhe. Rosenmund verwirft beide Anschauungen und faßt den Prozeß als eine Art Friedel-Craftsscher Reaktion auf, die sich zwischen 2 Molekülen des Phenolesters vollzieht. Das eine der beiden Moleküle soll dabei die Rolle eines Säurechlorids oder -anhydrids spielen.

Gegen diese Ansicht lassen sich schon auf Grund der bisher bekannten Tatsachen gewichtige Bedenken erheben. Wären die beiden in Rede stehenden Reaktionen ihrem Wesen nach wirklich gleich oder wenigstens verwandt, so sollten sie auch nach dem gleichen Schema verlaufen. Dies ist aber nicht der Fall. Denn wenn Aluminiumchlorid auf einem Phenolester mit freier *ortho-* und *para-*Stellung einwirkt, so kann je nach den äußeren Bedingungen entweder ein *ortho-* oder ein *para-*Derivat oder ein Gemisch von beiden entstehen; die Friedel-Craftssche Reaktion führt aber — von ganz bestimmten, durch die Struktur des Ausgangsmaterials bedingten Ausnahmefällen abgesehen — bei solchen Phenolen ausschließlich zu *para-*Oxyketonen.

Noch schärfer offenbart sich der Unterschied zwischen beiden Reaktionen in folgendem: Meisenheimer und Hanssen[2]) haben neuerdings beobachtet, daß bei einer Friedel-Craftsschen Synthese zwischen dem *Methyläther* des *as. m-Xylenols* und *Benzoylchlorid* als Hauptprodukt ein *meta-Oxyketon* entsteht. Durch eine Reihe von Versuchen, die zum Teil bereits veröffentlicht worden sind[3]), zum Teil demnächst an anderer Stelle beschrieben werden sollen, überzeugten wir uns, daß es sich hier um eine Reaktion handelt, die anscheinend für die *Äther* beliebiger Phenole vom Typus des *as. m-Xylenols* und beliebige Säurechloride

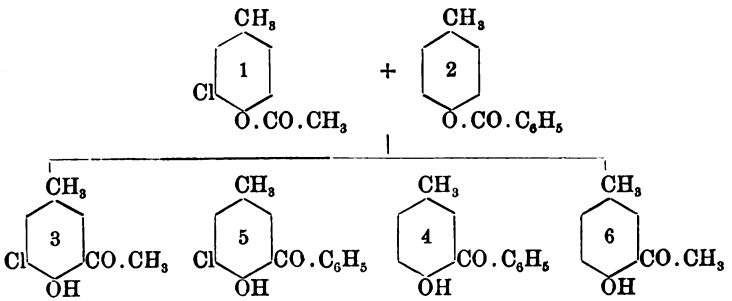
[1]) B. 57, 2033 (1924); 60, 1075 (1927).
[2]) Dissertation Tübingen 1926, S. 16, 24.
[3]) A. 460, 245, 263 (1928).

Digitized by Google

gilt, also eine Eigentümlichkeit jener Gruppe von Phenolen bildet. Nach Rosenmunds Auffassung der Friesschen Verschiebung sollte man erwarten, daß die *Ester* jener Phenole durch Aluminiumchlorid gleichfalls überwiegend in *meta*-Derivate übergeführt würden. Dies geschieht jedoch nicht, vielmehr bilden sich der Regel gemäß nur *ortho*-Oxyketone, wie im besonderen nochmals am *as. m-Xylenylacetat* festgestellt wurde (J, 5). Überhaupt haben wir, ganz im Einklang mit den Erfahrungen von Rosenmund und Schnurr, bei Friesschen Verschiebungen bisher niemals die Entstehung nennenswerter Mengen von *meta-Derivaten* beobachtet.[1])

Den *Methyläther* des *as. m-Xylenols* haben wir u. a. auch benutzt, um die Behauptung Rosenmunds zu prüfen, daß ein Phenolester ein Säurechlorid vertreten kann. Führt man mit dem genannten Äther und *Acetylchlorid* eine Friedel-Craftssche Reaktion durch, so erhält man, entsprechend dem oben Gesagten, als Hauptprodukt das *m-Aceto- as. m-xylenol.* Ersetzt man aber das Säurechlorid durch 1 Molekül *Ester*, so entsteht nur das *ortho-Oxyketon* (B). Auch dieses Ergebnis spricht für eine Wesensverschiedenheit zwischen Friedel-Craftsscher und Friesscher Reaktion.

Rosenmund stützt sich bei seiner Theorie hauptsäch-



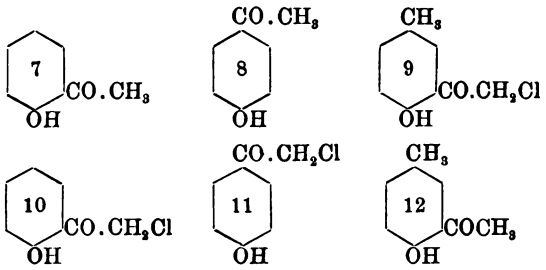
[1]) Daß durch partielle Verseifung eines Phenolesters während der Friesschen Verschiebung durch das dabei entstehende Säurechlorid unter Umständen etwas *meta*-Oxyketon gebildet werden kann, widerspricht der obigen Feststellung nicht. Eine hierher gehörende Beobachtung von Hanssen werden wir an anderer Stelle besprechen.

Digitized by Google

lich auf die Tatsache, daß beim gemeinsamen Verbacken von *o-Chlor-p-kresyl-acetat* (1) und *p-Kresyl-benzat* (2) nicht nur die Ketone 3 und 4, sondern auch die Verbindungen 5 und 6 erhalten wurden.

Rosenmund glaubt, daß die Körper 5 und 6, die nicht Produkte einer *intramolekularen* Umlagerung sein können, dadurch zustande kommen, daß die Säurereste *direkt* in den Kern der fremden Ester eintreten. Die Möglichkeit einer vorausgegangenen *Umesterung* lehnt er auf Grund von Versuchen, über die in der Arbeit nichts mitgeteilt wird, ab, und so ergibt sich für ihn der Schluß, daß „eine intramolekulare Umlagerung zweifellos nicht vorliegt".

Wir haben vor kurzem[1]) bereits darauf hingewiesen, daß das Mengenverhältnis der Reaktionsprodukte zu der Rosenmundschen Annahme wenig paßt, und in anderen Fällen überhaupt nichts auf einen bimolekularen Verlauf der Reaktion hindeutet. Als wir in Wiederholung unseres früheren Versuchs *Phenyl-acetat* und *p-Kresyl-chloracetat* gemeinsam mit Aluminiumchlorid verbackten, und zwar einmal unter gewaltsamen, das andere Mal unter milderen Bedingungen (A, 1—2), fanden wir unsere früheren Beobachtungen bestätigt. Denn von den 6 Oxyketonen 7—12 wurden



nur die normalen Verschiebungsprodukte 7—9 aufgefunden, während bei einem Austausch von Säureresten zwischen 2 Molekülen auch 10—12 hätten entstehen müssen, da weder sterische, noch sonstige Gründe gegen die Möglichkeit ihrer Bildung vorhanden sind. Übrigens fehlte beim

[1]) B. 61, 417 Anm. (1928).

Digitized by Google

zweiten Versuch unter den Reaktionsprodukten auch der Körper 9, da bei der niedrigeren Versuchstemperatur der Chloressigsäurerest nicht verschoben worden war.

Bei mehrfacher Nacharbeitung des oben erwähnten Rosenmund-Schnurrschen Versuchs (C, 1—2) kamen wir zu ähnlichen Ergebnissen wie jene Autoren, nur war sogar das Verhältnis zwischen „normalen" und „unnormalen" Reaktionsprodukten deutlich zugunsten der letzteren verschoben. Als wir aber in den Phenolestern die Säurereste vertauschten, d. h. *p-Kresyl-acetat* und *o-Chlor-p-kresyl-benzoat* mit Aluminiumchlorid erhitzten, traten nur geringe Mengen der in diesem Fall „unnormalen" Produkte 3 und 4 auf; in der Hauptsache waren die normalen Verschiebungsprodukte 5 und 6 entstanden (C, 3).

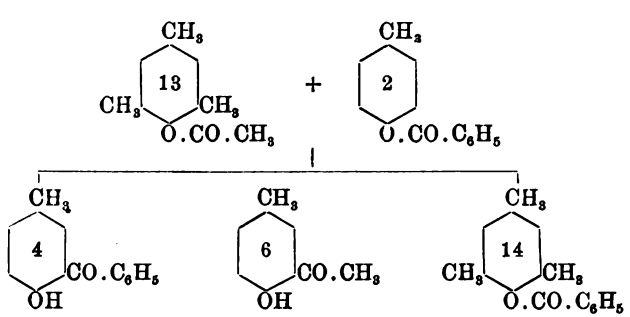
Daraus geht hervor, daß der Verlauf dieser Reaktionen wesentlich von der *Natur des Säurerestes* und von der *Struktur des Phenols*, in dem er sich befindet, abhängt. Was den ersten Punkt betrifft, so wurde bereits gesagt, daß beispielsweise *Benzoyl* und *Chloracetyl* fester an den Phenolsauerstoff gebunden sind als etwa *Acetyl*. Bemerkenswerter ist, daß nach unseren Versuchen jene Acyle bei der Wahl zwischen verschiedenen Phenolen die komplizierter gebauten, wie *Mesitol* und *o-Chlor-p-kresol*, bevorzugen. Ob dies auf Rechnung der *ortho*-Substituenten zu setzen ist, bleibe einstweilen dahingestellt. Eine Reihe von Versuchen, bei denen *Acetate*, *Chloracetate* und *Benzoate* des *p-Kresols*, *vic. m-Xylenols*, *Mesitols* und *2,6-Dimethyl-4-äthylphenols* in wechselnden Kombinationen unter verschiedenen Bedingungen gemeinsam verbacken wurden, wird im experimentellen Teil beschrieben (D, 1, E, 6, F, 1—2); von einer besonderen Besprechung glauben wir absehen zu dürfen, da aus den Versuchsdaten alles Wissenswerte zu entnehmen ist.

Zur Entscheidung der Frage, in welcher Weise die Friessche Verschiebung verläuft, trugen alle diese Versuche nichts bei, da man in allen Fällen, in denen „normale" und „unnormale" Reaktionsprodukte nebeneinander entstanden waren, die Wahl hat zwischen der Rosen-

Digitized by Google

mundschen Ansicht oder der Annahme einer vorhergehenden Umesterung. Um zu prüfen, ob tatsächlich ein am Phenol-Sauerstoff haftendes Acyl direkt in den Kern eines anderen Moleküls eintreten kann, erhitzten wir darauf Gemische von *Phenoläthern* und *-Estern* mit Aluminiumchlorid (D, 2, E, 7). Wären hierbei Ketoderivate der Phenol*äther* entstanden, so wäre der direkte Eintritt des Acyls erwiesen gewesen. Wir erhielten aber nur *freie Oxyketone*; die Äther waren also restlos verseift worden. Damit waren aber diese Versuche für die zu lösende Frage wertlos, da es ungewiß blieb, in welcher Phase der Umsetzung die Verseifung erfolgt war.

Schließlich richteten wir unsere Bemühungen darauf, experimentell zu prüfen, ob sich unter den Bedingungen der Friesschen Verschiebung in irgendeinem Fall eine *Umesterung* nachweisen läßt. Vorversuche (E, 3—5) zeigten, daß man das Acetat oder Benzoat eines Phenols mit einem anderen, freien Phenol bis auf 200° erhitzen kann, ohne daß eine Umsetzung erfolgt; erst wenn dem Gemisch Aluminiumchlorid zugefügt wird, tritt eine Reaktion ein. Man mußte also Materialien und Versuchsbedingungen so wählen, daß die möglicherweise zunächst durch Umesterung entstandenen Zwischenprodukte nicht sogleich durch das nicht zu entbehrende Aluminiumchlorid weiter verändert wurden. Dazu gaben die bei den Verbackungen von Gemischen (vgl. oben) gemachten Erfahrungen die nötigen Fingerzeige, und so gelang es endlich, die vermutete Umesterung in mehreren Fällen mit aller Sicherheit nachzuweisen.



Digitized by Google

Die betreffenden Versuche sind im Abschnitt G des experimentellen Teils zusammengestellt. Das einfachste Beispiel ist die Bildung von *Mesityl-benzoat* beim Verbacken von *Mesitol* und *p-Kresyl-benzoat* (3). Ebenso entstanden reichliche Mengen *Mesityl-benzoat,* als der *Essigsäureester* des *Mesitols* mit *p-Kresyl-benzoat* verbacken wurde (1).

Nach demselben Schema verlief die Umsetzung, als man im Versuch G, 1 das p-Kresyl-benzoat durch den *Benzoesäureester* des *o-Chlor-p-Kresols* ersetzte (2).

Von besonderer Bedeutung ist, daß es gelang, auch bei dem Versuch, durch den Rosenmund den bimolekularen Verlauf der Friesschen Verschiebung bewiesen zu haben glaubte, eine Umesterung nachzuweisen. Als nämlich das Gemisch von *o-Chlor-p-kresyl-acetat* und *p-Kresyl-benzoat* mit einem weniger wirksamen Präparat von Aluminiumchlorid verbacken wurde, befand sich im Reaktionsgemisch außer den vier oben erwähnten Substanzen, den *ortho*-Acetyl- und Benzoyl-derivaten der beiden Phenole, auch eine nicht unbeträchtliche Menge des *Benzoesäureesters* vom *o-Chlor-p-kresol.* Der Körper hat zufällig denselben Schmelzpunkt 71° wie sein gleichzeitig entstandenes Verschiebungsprodukt, das o-Benzoyl-o′-chlor-p-kresol, konnte aber leicht von ihm getrennt und sicher identifiziert werden.

Das *o-Chlor-p-kresyl-benzoat* ist ein ziemlich widerstandsfähiger Körper, denn als man es für sich allein mit Aluminiumchlorid $^1/_4$ Stunde auf 160° erhitzte, gewann man den größten Teil des Esters zurück (J, 4).

Aus der Gesamtheit unserer Versuche glauben wir unbedenklich den Schluß ziehen zu dürfen, *daß die Friessche Verschiebung, der ursprünglichen Auffassung gemäß, auf einer intramolekularen Umlagerung beruht.* In keinem Fall hat sich bisher eine Analogie zwischen diesem Prozeß und der bimolekular verlaufenden Friedel-Craftsschen Reaktion nachweisen lassen, vielmehr sprechen alle Beobachtungen dafür, daß diese beiden Vorgänge in ihrem Wesen verschieden voneinander sind. Worauf dies zurückzuführen ist, soll hier nicht erörtert werden. Bemerkt sei nur, daß bei der Verschiebung wohl ohne Zweifel zunächst eine Doppel-

Digitized by Google

verbindung zwischen dem *Phenolester* und dem Aluminiumchlorid entsteht, während sich bei der Friedel-Craftsschen Reaktion nach Perriers Versuchen das Chlorid an das *Säurechlorid* anlagert und diese Verbindung sich dann mit dem Phenoläther umsetzt.

Rosenmunds Hypothese von dem bimolekularen Verlauf der Friesschen Verschiebung beruht, wie bemerkt, wesentlich darauf, daß beim gemeinsamen Verbacken verschiedener Phenolester Oxyketone auftreten können, die den Säurerest des anderen Esters als Kernsubstituenten enthalten. Nachdem nunmehr in verschiedenen Fällen einwandfrei festgestellt ist, daß unter den Bedingungen der Versuche Umesterungen stattfinden können, haben jene Beobachtungen ihre vermeintliche Beweiskraft verloren. Man hat es allerdings in jenen Fällen mit bimolekularen Vorgängen zu tun, aber diese sind *Umesterungen*, nicht Verschiebungen. Rein formal wäre es natürlich denkbar, daß das Acyl des einen Phenolesters auch ohne den Umweg über das Sauerstoffatom des anderen Esters in dessen Kern gelangen kann. Aber zweierlei widerspricht dieser Annahme. Erstens die Tatsache, daß in gewissen Fällen Reaktionsprodukte, die nach der Rosenmundschen Anschauung bei Verbackungen von Gemischen bestimmt zu erwarten wären, nicht auftreten, wie das Beispiel von Phenyl-acetat und p-Kresyl-chloracetat zeigt. Zweitens die ebenso schwerwiegende Tatsache, daß zwischen Friesschen Verschiebungen und Friedel-Craftsschen Reaktionen nach allen bisherigen Versuchen keine Verwandtschaft besteht.

Zu den beiden Versuchen, die Rosenmund außer dem oben besprochenen Verbackungsversuch als Stützen für seine Theorie anführt, sei kurz folgendes bemerkt: *p-Oxyacetophenon-chloracetat* entsteht aus *Phenyl-acetat* und *Chloracetylchlorid* dadurch, daß das Acetyl durch den Rest der gechlorten Säure verdrängt wird[1]) und in den Kern wandert. Ebenso beruht es auf einer Art von Umesterung, wenn *p-Kresyl-acetat* in Nitrobenzol durch Aluminium-

[1]) Ähnlich wie nach Rosenmund und Schnurr (S. 74) Acetyl durch Benzoyl verdrängt wird.

Digitized by Google

chlorid im Laufe von 24 Stunden kaum verändert wird, dagegen in einem Drittel der Zeit 60 Proc. *p-Aceto-thymol* entstehen, wenn dem Kresyl-acetat ein Äquivalent *Thymol* zugefügt wird. Im ersten Fall tritt keine Reaktion ein, weil ein Acyl vom Phenol–Sauerstoff in die *ortho*-Stellung erst bei höherer Temperatur wandert. Sobald aber Thymol zugegen ist, kann dessen Acetat entstehen, und da in diesem die *para*-Stellung unbesetzt ist, erfolgt nunmehr schon bei Zimmertemperatur Umlagerung.

Beim Verbacken gemischter Phenolester wird der Verlauf der Reaktion durch eine ganze Reihe von Umständen bedingt. Haften in den angewandten Estern die Acyle verhältnismäßig fest, und liegt kein Anlaß zu Umesterungen vor, so wird man ausschließlich oder ganz überwiegend die normalen Verschiebungsprodukte erhalten. Sind die betreffenden Phenole in ihrem Bau oder die Acyle in ihrer Haftfestigkeit ausgesprochen verschieden voneinander, so ist die Wahrscheinlichkeit einer Umesterung größer. Ob man dabei die neuen Ester fassen kann, hängt wiederum von deren Natur ab; so werden beispielsweise *Benzoate* eher erhalten bleiben als *Acetate*, die sich leichter in die Oxyketone umlagern. Von Bedeutung ist auch die Beschaffenheit des *Aluminiumchlorids*, denn Präparate, die längere Zeit in halbgefüllten Gefäßen aufbewahrt worden sind, pflegen weniger energisch umlagernd, dafür stärker verseifend zu wirken. Man kann daher bei ihrer Verwendung mitunter leichter die durch Umesterung entstandenen Zwischenprodukte gewinnen. Andererseits können sie durch ihre verseifende Wirkung die Ausbeute an den Oxyketonen stark beeinträchtigen und die Bildung nicht nur von einfachen Phenolen, sondern auch von anderen Nebenprodukten veranlassen.

Experimenteller Teil.

Von den zahlreichen Versuchen, die wir angestellt haben, können mit Rücksicht auf den verfügbaren Raum hier nur wenige genauer beschrieben werden. Bei den meisten müssen wir uns auf kurze Angaben beschränken. Der zur

Digitized by Google

Trennung der Reaktionsprodukte eingeschlagene Weg ergibt sich in der Regel aus Analogien und dem, was in den früheren Arbeiten über die Friessche Verschiebung mitgeteilt worden ist. Die Zahlenangaben über die Ausbeuten an den verschiedenen Verbindungen sind im allgemeinen abgerundet; in den meisten Fällen ist ein „etwa" hinzuzudenken. Einige wichtigere Versuche werden in besonderen Abschnitten behandelt; im übrigen sind die Versuche nach den Ausgangsmaterialen zusammengestellt.

A. Gemeinsame Verschiebung beim Phenyl-acetat und p-Kresyl-chloracetat.

1. Je 10 g der beiden Ester schmolz man auf dem Wasserbad zusammen, gab 17 g Aluminiumchlorid hinzu und erhitzte das Gemisch im vorher angeheizten Ölbad $^1/_4$ Stunde auf 150°. Bei der Aufarbeitung gingen mit Wasserdampf 9,5 g *ortho*-Oxyketone über, die unter 14 mm Druck zwischen 95° und 145° siedeten. Um die in diesem Gemisch möglicherweise enthaltenen *ortho*-Chloracetoderivate des Phenols (10) und p-Kresols (9) in Cumaranone zu verwandeln, kochte man das Produkt in alkoholischer Lösung $^1/_2$ Stunde mit überschüssigem Natriumacetat, gab nach Abdampfen des Alkohols Wasser hinzu, nahm das ausgefallene Öl in Äther auf und schüttelte die Lösung mit sehr verdünnter Natronlauge durch, um Cumaranon von unverändertem Oxyketon zu trennen. Der Äther hinterließ beim Verdunsten eine feste Substanz, die ohne weitere Reinigung bei 45—48° schmolz und mit einem Vergleichspräparat von *5-Methyl-cumaranon*[1]) (Schmelzp. 51°) keine Depression gab. Damit war die Anwesenheit von *o-Chloraceto-p-kresol* im Reaktionsgemisch erwiesen. Das einfachste Cumaranon (Schmelzpunkt 103°) war nicht vorhanden, also fehlte im ursprünglichen Produkt das o-Chloraceto-phenol.

Das aus der Lauge gewonnene Oxyketon wurde durch sein Oxim als *o-Oxy-acetophenon* (7) charakterisiert; Anzeichen für die Anwesenheit von *o-Aceto-p-kresol* (12) wurden nicht beobachtet.

[1]) Auwers u. Müller, B. 41, 4237 (1908).

Digitized by Google

Im Kolben zurückgeblieben war ein rötliches, zähflüssiges Öl, das unter 13 mm Druck bei 182—188° siedete und dann erstarrte. Die gelbliche, durch geringe harzige Bestandteile verunreinigte Masse schmolz roh bei 95—100° und zeigte die Beilstein-Reaktion nur ganz schwach. p-Chloracetophenol (11) war also nicht vorhanden. Durch Verreiben mit Benzol stieg der Schmelzpunkt auf 102—105°; ein Gemisch mit reinem *p-Oxy-acetophenon* (8) zeigte keine Depression.

2. Der Versuch wurde in der Weise wiederholt, daß das Gemisch der beiden Ester unter Kühlung mit Aluminiumchlorid versetzt wurde, über Nacht stehen blieb und dann langsam im Ölbad auf 80—90° erhitzt wurde. Bei der Aufarbeitung erhielt man als flüchtiges Produkt ein Öl, das unter 14 mm Druck zwischen 95° und 120° überging. Da es beim Kochen mit Natriumacetat kein Cumaranon lieferte, enthielt es kein o-Chloracetoderivat. Mit Hilfe seines Oxims wurde in dem Öl *o-Oxy-acetophenon* nachgewiesen; außerdem wurde freies *p-Kresol* in ihm festgestellt.

Der nichtflüchtige Anteil des Reaktionsgemisches wurde in Äther aufgenommen. Beim Eindunsten der Lösung hinterblieben derbe, fast farblose Krystalle, die ohne weitere Reinigung bei 100—104° schmolzen und nur eine kaum sichtbare Beilstein-Reaktion gaben. Es lag *p-Oxy-acetophenon* vor.

B. Prüfung, ob Phenolester bei der Friedel-Craftsschen Reaktion Säurechloride vertreten können.

Aus *as. m-Xylenol*, das über das Benzoat gereinigt war, stellte man dessen *Methyläther* und *Acetat* dar, löste je 10 g der beiden Verbindungen in 40 ccm Schwefelkohlenstoff, ließ das Gemisch zu 25 g Aluminiumchlorid unter 40 ccm Schwefelkohlenstoff fließen und erwärmte 6 Stunden gelinde auf dem Wasserbad. Bei der Aufarbeitung ging alles mit Wasserdampf über. Man zerlegte das Öl durch Claisensche Lauge in seine Bestandteile und erhielt 5 g *o-Aceto-as. m-xylenol* vom Schmelzp. 54° und 7 g unveränderten *Xylenyl-methyläther*.

C. Der Versuch von Rosenmund und Schnurr und seine Umkehrung.

1. 15 g *o-Chlor-p-kresyl-acetat* (1), 17,2 g *p-Kresyl-benzoat* (2) und 24 g Aluminiumchlorid wurden 15 Minuten auf 150°

Digitized by Google

erhitzt. Bei der Rektifikation der mit Wasserdampf übergegangenen Produkte unter einem Druck von 12—14 mm fing man folgende Fraktionen auf: I. 105—106°, II. 116° bis 146°, III. 146—170°. Die letzte, die völlig erstarrte, war fast ausschließlich *o-Aceto-o'-chlor-p-kresol* (3) und besaß nach 2 maligem Umkrystallisieren den richtigen Schmelzpunkt 91°. Ausbeute: 5,6 g. Fraktion I und II, gelbliche Öle, von denen das zweite zum Teil fest wurde, verrieb man mit wenig Natronlauge. Das entstandene, schwer lösliche Salz des *o-Aceto-p-kresols* (6) wurde abgesaugt und mit Säure zersetzt. Ausbeute an freiem Oxyketon, das durch Mischschmelzpunkt identifiziert wurde: 7 g. Aus dem alkalischen Filtrat schieden sich beim Ansäuern 3 g eines schwach gelblichen Öles aus, das unter 12 mm Druck bei 88—98° siedete und als ein Gemisch von *p-Kresol* und *o-Chlor-p-kresol* erkannt wurde. Daneben isolierte man 1 g *Benzoesäure*.

Aus dem Rückstand von der Wasserdampfdestillation erhielt man bei der Rektifikation 3,5 g *o-Benzoyl-p-kresol* (4) vom Schmelzp. 84° und 4,5 g *o-Benzoyl-o'-chlor-p-kresol* (5) vom Schmelzp. 71°.

2. Eine Wiederholung des Versuchs bei 130° führte im wesentlichen zu denselben Ergebnissen.

3. 10 g *p-Kresyl-acetat* und 16 g *o-Chlor-p-kresyl-benzoat* wurden durch Verschmelzen auf dem Wasserbad innig gemischt und dann mit 19 g Aluminiumchlorid $^1/_4$ Stunde auf 150° erhitzt. Die Trennung der Reaktionsprodukte erfolgte wie beim umgekehrten Versuch. Erhalten wurden an flüchtigen Substanzen 3 g eines Gemisches der *freien Phenole*, 5 g *o-Aceto-p-kresol*, 1 g *Benzoesäure* und eine geringe Menge von *o-Aceto-o'-chlor-p-kresol*. Der Rückstand war in der Hauptsache *o-Benzoyl-o'-chlor-p-kresol* (8 g), das durch wenig *o-Benzoyl-p-kresol* verunreinigt war.

D. Versuche mit Derivaten des *vic.* m-Xylenols.

1. 5 g *vic. m-Xylenyl-acetat*, 6,5 g *p-Kresyl-benzoat* und 9 g Aluminiumchlorid wurden $^1/_4$ Stunde auf 150° erhitzt. Außer etwas *freien Phenolen* erhielt man 1,5 g *o-Aceto-p-kresol*, 3,5 g *o-Benzoyl-p-kresol* und 4 g eines Produktes, das hauptsächlich aus *p-Aceto-vic. m-xylenol* bestand.

Digitized by Google

2. Der Versuch wurde mit 3 g *vic. m-Xylenyl-methyläther*, 3,3 g *p-Kresyl-acetat* und 6 g Aluminiumchlorid wiederholt. Wieder waren neben *freien Phenolen o-Aceto-p-kresol* und *p-Aceto-vic. m-xylenol* entstanden; dagegen konnte kein *p-Aceto-xylenyl-methyläther* nachgewiesen werden.

E. Versuche mit Mesitol-derivaten.

1. 5 g *Mesityl-acetat* wurden mit 4 g Aluminiumchlorid $^1/_4$ Stunde auf 150° erhitzt. Bei der Aufarbeitung gewann man 4 g *Acetat* zurück, daneben etwas freies *Mesitol*. Das bei längerem Erhitzen entstehende Verschiebungsprodukt, das o-Aceto-*vic.* hemellithenol vom Schmelzp. 42°, war nicht in nachweisbarer Menge vorhanden.

2. Als man 3 g *Mesityl-benzoat*[1]) mit 2 g Aluminiumchlorid $^1/_2$ Stunde auf 150° erhitzte, blieben 2,7 g unverändert. Ein Umlagerungsprodunkt konnte nicht nachgewiesen werden.

3. Als äquimolekulare Mengen von *Mesitol* und *p-Kresyl-benzoat* 5 Stunden auf 200° erhitzt wurden, trat keine Umsetzung ein.

4. Ein Gemisch von *Mesityl-acetat* und freiem *p-Kresol* veränderte sich beim Erhitzen auf 200° gleichfalls nicht.

5. Die gleichen Substanzen — 8,3 g *Acetat* und 5 g *Kresol* — wurden mit 12 g Aluminiumchlorid $^1/_4$ Stunde auf 150° erhitzt. Bei der Wasserdampfdestillation blieb nichts im Kolben zurück. Das übergegangene Öl, das unter 11 mm Druck von 100—120° siedete, gab beim Verreiben mit Natronlauge ein festes Salz, aus dem 5 g *o-Aceto-p-kresol* gewonnen wurden. Aus dem Filtrat fielen beim Ansäuern 4 g freies *Mesitol* aus.

6. Ein inniges Gemisch von 10 g *Mesityl-acetat*, 11 g *p-Kresyl-chlor-acetat* und $1^1/_{10}$ Mol.-Gew. Aluminiumchlorid ließ man über Nacht stehen und erhitzte es dann 5 Stunden auf 80—90°. Den mit Wasserdämpfen flüchtigen Teil des Reaktionsgemisches kochte man in alkoholischer Lösung mit Natriumacetat, um etwa vorhandenes o-Chloracetoderivat eines Phenols in ein Cumaranon zu verwandeln. Es wurde jedoch kein Körper von Cumaranoncharakter erhalten. Bei der Behandlung mit Natronlauge erhielt man 4,5 g eines alkalilöslichen Öles, das hauptsächlich aus *p-Kresol* und *Mesitol* bestand. Ungelöst blieb erstens ein gelbes Öl, das unter 12 mm Druck bei 98—102° siedete und bei der Verseifung im wesentlichen Mesitol (3,4 g) lieferte, also überwiegend aus unverändertem *Mesityl-acetat* bestand. Daneben

[1]) Dieser anscheinend noch nicht beschriebene Körper wurde nach der Schotten-Baumannschen Methode dargestellt und aus Petroläther umkrystallisiert. Feine, weiße Kryställchen vom Schmelzp. 61,5° bis 62,5°.

0,1902 g Subst.: 0,3242 g CO_2, 0,0680 g H_2O (Analyse von Herrn Meincke).

$C_{16}H_{16}O_2$	Ber. C 80,0	H 6,7
	Gef. „ 80,2	„ 6,9.

Digitized by Google

konnte man 1 g *o-Aceto-vic.-hemellithenol* (42°) isolieren. Im Rückstand von der Wasserdampfdestillation fand sich nur *Monochloressigsäure*, von der nicht ganz 1 g gewonnen wurde.

7. 10 g *Mesityl-methyläther* und 10 g *p-Kresyl-chloracetat* wurden mit $1^1/_{10}$ Mol.-Gew. Aluminiumchlorid 5 Stunden auf 80—90° erhitzt. An alkalilöslichen Produkten wurden nachgewiesen: *Mesitol*, *p-Kresol* (nicht ganz sicher) und ein wenig *Monochloressigsäure*. Das Alkali-unlösliche war im wesentlichen unveränderter *Mesityl-methyläther*.

F. Versuche mit Derivaten des 2,6-Dimethyl-4-äthyl-phenols.

1. Das *Chloracetat* dieses Phenols, das mit Chloracetylchlorid dargestellt wurde, krystallisiert aus niedrigsiedendem Petroläther in kleinen, weißen, seidenglänzenden Nädelchen. Schmelzp. 77—78°. Siedep.$_{12}$ 156°.

0,1687 g Subst.: 0,1090 g AgCl.

$C_{12}H_{15}O_2Cl$ Ber. Cl 15,7 Gef. Cl 16,0.

Als 5 g dieses Körpers mit der gleichen Menge Aluminiumchlorid $^1/_4$ Stunde auf 150° erhitzt wurden, blieb der größte Teil des Esters unverändert. Als einziges Umwandlungsprodukt isolierte man ein alkalilösliches, chlorhaltiges Oxyketon, das ein fester Körper war. Da die Menge sehr gering war, sah man von einer völligen Reinigung und Analyse ab, reduzierte vielmehr die Substanz mit Zinkstaub und Eisessig und erhielt dabei das bekannte *para*-Acetoderivat des *vic. m*-Xylenols vom Schmelzp. 150°. Das chlorhaltige Umlagerungsprodukt war also *2,6-Dimethyl-4-chloraceto-phenol*.

2. 11 g *Chloracetat* vom *2,6-Dimethyl-äthyl-phenol*, 7,6 g *p-Kresyl-acetat* und 14 g Aluminiumchlorid erhitzte man $^1/_2$ Stunde auf 150°. Mit Wasserdampf gingen 15 g Öl über; im Kolben zurück blieb nur etwas Harz. Die Rektifikation des Öls unter 11 mm Druck lieferte folgende Fraktionen: I. Von 110—120° $5^1/_2$ g eines gelben Öls, das in Eis rasch erstarrte. Das Rohprodukt schmolz bei 46—48° und erwies sich, auch ohne weitere Reinigung als *o-Aceto-p-kresol*. Die zweite Fraktion, 120—140°, etwa 1,5 g, war ein Gemisch von I und III. Die dritte (8 g) ging zwischen 140° und 160°, davon die Hauptmenge bei 152—158°, über und erstarrte sogleich. Die Substanz schmolz roh bei 75—77° und gab mit dem ursprünglichen *Chloracetat* keine Schmelzpunktserniedrigung, war also unverändertes Ausgangsmaterial. Eine Rotfärbung, die beim Verreiben des Rohproduktes mit Natronlauge eintrat, deutet darauf hin, daß ihm Spuren eines o-Chloraceto-phenols beigemengt waren.

3. Bei dem umgekehrten Versuch: Erhitzen von *Dimethyl-äthyl-phenyl-acetat* und *p-Kresyl-chloracetat* mit Aluminiumchlorid trat so starke Verharzung ein, daß man über den quantitativen Verlauf des Prozesses nichts Sicheres aussagen kann.

Digitized by Google

G. Beispiele bewiesener Umesterung.

1. 10 g *Mesityl-acetat* (13) und 12 g *p-Kresyl-benzoat* (2) wurden auf dem Wasserbad miteinander verschmolzen und dann mit 17 g Aluminiumchlorid $^1/_2$ Stunde auf 150° erhitzt. Den mit Wasserdämpfen flüchtigen Anteilen des Reaktionsproduktes entzog man mit Soda etwa 1 g *Benzoesäure*. Beim Verreiben mit Natronlauge vom Platz schied sich ein schwer lösliches Salz ab, aus dem man 6,5 g *o-Aceto-p-kresol* (6) gewann. Aus dem Filtrat fielen beim Ansäuern 2,2 g *o-Benzoyl-p-kresol* (4), das an seinem Schmelzp. 84° und der Violettfärbung mit Eisenchlorid erkannt wurde. Im Kolben zurückgeblieben waren 8 g eines Öls, das unter 11 mm Druck bei 184—186° siedete. Die Verbindung erstarrte allmählich und schmolz nach dem Umkrystallisieren aus Ligroin für sich und gemischt mit *Mesityl-benzoat* (14) bei 62°. Weiter wurde die Natur des Körpers dadurch bewiesen, daß er sich durch alkoholische Lauge leicht in Benzoesäure und Mesitol spalten ließ. Außer den genannten Substanzen waren bei der Verschiebung auch geringe Mengen der beiden *Phenole* entstanden.

2. 5 g *Mesityl-acetat* und 7 g *o-Chlor-p-kresyl-benzoat* erhitzte man mit 8,5 g Aluminiumchlorid $^1/_4$ Stunde auf 150°. Bei der Fraktionierung der mit Wasserdampf flüchtigen Produkte ging unter 16 mm Druck zwischen 112° und 130° ein Gemisch der beiden *freien Phenole* (2 g) über; dann folgten 3,5 g *o-Aceto-o'-chlor-p-kresol*, das rasch erstarrte und bei 91° schmolz. Den Kolbenrückstand schüttelte man mit Äther durch. Natronlauge entzog der Lösung 1 g *o-Benzoyl-o'-chlor-p-kresol* vom Schmelzp. 71°. Beim Verdunsten des Äthers hinterblieben 2,5 g *Mesityl-benzoat*, das durch Schmelz- und Mischschmelzpunkt identifiziert wurde.

3. 5 g Mesitol und 6 g p-Kresyl-benzoat wurden mit Aluminiumchlorid ($1^1/_{10}$ Mol.-Gew.) $^1/_4$ Stunde auf 150° erhitzt. An alkalilöslichen Produkten erhielt man 3 g *Phenolgemisch* und 5 g *o-Benzoyl-p-kresol* (84°); der alkaliunlösliche Anteil war *Mesityl-benzoat* ($1^1/_2$ g). Mischschmelzpunkt.

4. Man erhitzte ein Gemisch von 7,5 g *o-Chlor-p-kresyl-acetat*, 8,6 g *p-Kresyl-benzoat* und 12 g nicht ganz frischem Aluminiumchlorid $^1/_4$ Stunde auf 150°. Das mit Wasserdämpfen Übergegangene fraktionierte man. Isoliert wurden 0,5 g *freie Phenole*, 3,5 g *o-Aceto-p-kresol*, 2,5 g *o-Aceto-o'-chlor-p-kresol* und daneben auch die entsprechenden *Benzoylderivate*. Im Kolben zurückgeblieben waren sowohl alkalilösliche wie -unlösliche Stoffe. Man nahm in Äther auf, dampfte ein und behandelte den Rückstand in Petroläther mit Claisenscher Lauge. So wurden noch 3 g *o-Benzoyl-p-kresol* und 4 g *o-Benzoyl-o'-chlor-p-kresol* gewonnen; der alkaliunlösliche Anteil — $1^1/_2$ g — war *o-Chlor-p-kresyl-benzoat*[1]), das roh bei 65—68°, einmal aus Ligroin umkrystalli-

[1]) Auwers, B. 44, 801 (1911).

Digitized by Google

siert bei 69—71° schmolz und die Mischprobe mit einem reinen Vergleichspräparat vom Schmelzp. 71° aushielt.

0,1472 g Subst.: 0,0841 g AgCl.

$C_{14}H_{11}O_2Cl$ Ber. Cl 14,4 Gef. Cl 14,1.

H. Versuche in Nitrobenzol.

1. Eine Lösung von 10 g *Phenyl-chloracetat* in 50 g Nitrobenzol versetzte man mit 9 g Aluminiumchlorid und ließ das Ganze 24 Stdn. stehen. Nach der Behandlung des Reaktionsproduktes mit Wasserdampf isolierte man aus dem Rückstand 2 g *Monochloressigsäure.* Das Übergegangene wurde in ätherischer Lösung mit kalter verdünnter Lauge durchgeschüttelt. Aus dem Alkali fielen beim Ansäuern 4 g *Phenol* aus; ungelöst blieb unverändertes *Chloracetat.* Ein Oxyketon war nicht entstanden.

2. 5 g *m-Kresyl-acetat* in 25 g Nitrobenzol blieben mit $1^1/_{10}$ Mol.-Gew. Aluminiumchlorid 24 Stunden stehen. Bei der Aufarbeitung erhielt man, ohne Wasserdampfdestillation, 3 g einer alkalilöslichen Substanz, die sich als *p-Aceto-m-kresol* erwies.

3. In genau der gleichen Weise wurde ein Versuch mit 5 g *m-Kresyl-chloracetat* durchgeführt. Das Reaktionsprodukt enthielt nur Spuren eines alkalilöslichen Öls; p-Chloraceto-m-kresol konnte nicht nachgewiesen werden.

4. 2 g *vic. m-Xylenyl-acetat* in 10 g Nitrobenzol ließ man mit $1^1/_{10}$ Mol.-Gew. Aluminiumchlorid 1 Tag stehen. Die Aufarbeitung lieferte $1^1/_2$ g p-*Aceto-vic. m-xylenol* vom Schmelzp. 150°.

5. Bei einem analogen Versuch mit 5 g *sym. m-Xylenyl-acetat* entstand dagegen keine Spur eines Oxyketons. Der alkalilösliche Teil des Reaktionsproduktes ($1^1/_2$ g) war freies *Xylenol*; die Hauptmenge war alkaliunlöslich und wurde durch Schütteln mit starker Lauge allmählich zu Xylenol verseift, war also unverändertes *Xylenyl-acetat.*

6. Entsprechend verlief ein Versuch mit 10 g *as. m-Xylenyl-acetat,* das aus einheitlichem, über das krystallisierte Benzoat gereinigtem Xylenol dargestellt worden war. Eine geringe Menge des Ausgangsmaterials wurde verseift, das meiste blieb unverändert.

7. *2,6-Dimethyl-4-äthyl-phenyl-acetat* wurde bei der gleichen Behandlung überhaupt nicht angegriffen.

8. Ebenso verhielt sich das entsprechende *Chloracetat*; höchstens war eine Spur des freien Phenols entstanden.

9. *o-Chlor-o'-kresol* (35 g) wurde durch 7 stündiges Erhitzen mit Chloracetylchlorid in das *Chloracetat* verwandelt. Farbloses Öl vom Siedep.$_{12}$ 138°.

0,2089 g Subst.: 0,2769 g AgCl.

$C_9H_8O_2Cl_2$ Ber. Cl 32,4 Gef. Cl 32,8.

Digitized by Google

14 g des Esters ließ man mit 10 g Aluminiumchlorid in 70 g Nitrobenzol 1 Tag stehen. An alkalilöslichen Produkten erhielt man bei der Aufarbeitung nur geringe Mengen von *o-Chlor-o'-kresol* und *Monochloressigsäure.* Ein Oxyketon war nicht entstanden.

I. Verschiedene Verschiebungsversuche.

1. 5 g *sym. Trichlorphenyl-acetat*[1]) wurden mit 3,2 g Aluminiumchlorid $^1/_4$ Stunde auf 150° erhitzt. Das Ausgangsmaterial wurde unverändert zurückgenommen.

2. 5 g *desselben Acetats* erhitzte man mit 7,5 g Aluminiumchlorid 4 Stunden auf 130—140°. Aus dem stark verharzten Reaktionsprodukt isolierte man 1 g freies *Trichlorphenol,* dem Spuren eines *ortho*-Oxyketons beigemengt zu sein schienen, denn mit Eisenchlorid gab die Substanz eine schwache rotviolette Färbung. Von einer Verschiebung n nennenswertem Betrag war nicht die Rede.

3. 14 g *o-Chlor-o-kresyl-chloracetat* wurden mit 10 g Aluminiumchlorid erst auf 100—120°, dann auf 140° erhitzt, bis kein Chlorwasserstoff mehr entwickelt wurde, was nach 1 Stunde der Fall war. Mit Wasserdämpfen ging ein Gemisch verschiedener Produkte über; ob sich darunter auch eine kleine Menge o-Chloraceto-o-kresol befand, konnte nicht mit Sicherheit festgestellt werden. Die Hauptmenge des Reaktionsproduktes blieb im Kolben zurück, siedete unter 12 mm Druck bei 172—180°, und erstarrte. Da der Schmelzpunkt der Substanz trotz mehrfachen Umkrystallisierens aus Ligroin unscharf blieb, destillierte man sie noch einmal im Vakuum und krystallisierte nunmehr aus verdünntem Methylalkohol um. So erhielt man schließlich derbe, kleine Kryställchen, die konstant bei 98,5—99,5° schmolzen. Der Analyse und seinem Verhalten nach stellt der Körper das *o-Chlor-p-chloraceto-o'-kresol* dar.

0,1228 g Subst.: 0,1610 g AgCl.

$C_9H_8O_2Cl_2$ Ber. Cl 32,4 Gef. Cl 32,4.

4. 5 g *o-Chlor-p-kresyl-benzoat* (71°) wurden mit $1^1/_{10}$ Mol.-Gew. Aluminiumchlorid $^1/_4$ Stunde auf 160° erhitzt. Bei der Aufarbeitung erhielt man $^1/_2$ g *Benzoesäure,* $^1/_2$ g *o-Chlor-p-kresol,* 0,7 g *o-Benzoyl-o'-chlor-p-kresol* und 3 g unverändertes *Ausgangsmaterial.* Das verwendete Aluminiumchlorid hatte längere Zeit in einer Präparatenflasche gestanden.

5. 60 g *as. m-Xylenyl-acetat* — aus nicht besonders gereinigtem Xylenol — wurden mit der $1^1/_2$ fachen Menge Aluminiumchlorid

[1]) Der Körper wurde von F. Fischer (A. Spl. 7, 185) als Öl erhalten, ist aber in reinem Zustand fest. Glasglänzende, derbe Krystalle aus Ligroin. Schmelzp. 49—51°.

Digitized by Google

$5^1/_2$ Stunden auf 130—140° erhitzt. In reichlicher Menge wurde das mit Wasserdämpfen flüchtige *o-Aceto-as. m-xylenol* vom Schmelzp. 53° bis 54° erhalten. Nur eine sehr geringe Menge eines halbfesten, wachsähnlichen Produktes blieb im Kolben zurück. Das 3-Acetoderivat des *as.* m-Xylenols war in ihm nicht enthalten; vermutlich war die Substanz nicht ganz reines *p-Aceto-p-xylenol*, das einer Verunreinigung des angewandten Xylenols durch *para*-Derivat entstammte. Wir haben nämlich bei einem anderen Versuch, zu dem das gleiche Präparat von *as.* m-Xylenol als Ausgangsmaterial diente, tatsächlich ein wenig eines Derivates vom p-Xylenol erhalten, überzeugten uns aber, daß bei Verwendung sorgfältig gereinigten m-Xylenols jenes Produkt nicht entstand.

Berichtigung.

Band 463, S. 128, Zeile 15 v. o.: statt 18,5° lies 1,85°.

(Geschlossen am 30. Juni.)

Digitized by Google